Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1959.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

155900-59

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT QUARANTE NEUVIÈME.

DEUXIÈME PARTIE : OCTOBRE-DÉCEMBRE 1959.

TABLES SEMESTRIELLES.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1959

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 OCTOBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

par M. **Louis de Broglie**, un fascicule intitulé : *La vulgarisation scientifique*, consacré à la Réunion-débat tenue le 26 février 1958 au Palais de la Découverte par l'Association des Écrivains scientifiques de France dont il est le Président d'honneur;

par M. **Pierre Pruvost**, une Note extraite de la *Revue Universelle des Mines*: *La lente construction de l'Europe au cours des temps géologiques*;

par M. **Henri Humbert**, un volume de la *Flore de Madagascar et des Comores* qu'il dirige : 131e famille. *Sterculiacées*, par Jean Arènes, et les trois volumes d'un Ouvrage de André Aubréville intitulé : *La Flore forestière de la Côte d'Ivoire*, dont il a écrit la *Préface*;

par M. **Jacques Duclaux**, une *Notice sur les travaux d'Eugène Darmois* (1884-1958);

par M. **Selman A. Waksman**, le volume I : *Nature, Occurrence and Activities*, de son Ouvrage intitulé : *The Actinomycetes.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Louis Fage** :

Pierre Bonnet. *Bibliographia araneorum. Analyse méthodique de toute la littérature aranéologique jusqu'en* 1939. Tome II (5e partie : *T-Z*).

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Marcel Locquin et Bengt Cortin. *Champignons comestibles et vénéneux.*

2° Göteborgs Kungl. Vetenskaps- och Vitterhets-Samhälle. *Reports of*

the Swedish Deep-sea Expedition 1947-1948, edited by HANS PETTERSSON. Volume VI. *Sediment Cores from the West Pacific.* Fasc. IV.

3° Nouvelle-Calédonie et dépendances. *Bulletin géologique de la Nouvelle-Calédonie.* N° 1.

4° Organisation Européenne pour la Recherche nucléaire. *Courrier CERN.* N°s 1, 2.

DÉLÉGATIONS.

MM. **GEORGES DARMOIS** et **MAURICE FRÉCHET**, membres de l'Académie des sciences, **JACQUES RUEFF** et **RENÉ ROY**, de l'Académie des sciences morales et politiques, sont désignés pour représenter l'Académie à la 32e Session de l'**INSTITUT INTERNATIONAL DE STATISTIQUE**, qui aura lieu à Tokyo, du 30 mai au 9 juin 1960.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRODYNAMIQUE. — *Possibilités théoriques de régimes intermédiaires.* Note de M. **Georges Bouligand.**

Étude complémentaire de prémisses pouvant concilier en Mécanique des fluides une description à ε près (1) et une description ensembliste plus souple que la Mécanique usuelle des milieux continus. Position, dès lors naturelle, de la question : régimes intermédiaires.

Après avoir introduit à ce sujet dans une Note récente (2), j'en complète ici les prémisses et dans une voie conforme au point de vue de cette Note, je décris, entre l'état laminaire et la turbulence, d'autres régimes cinématiques théoriquement possibles. L'emprunt de telles prémisses à deux ordres d'idées différents n'introduit cependant aucune incompatibilité, en raison de la marge d'erreur comportée par la solution de tout cas d'espèce, faute de pouvoir la construire rigoureusement.

1. D'abord, l'axiomatique en instance doit être complétée sur un premier point, lequel maintient une exigence de la Mécanique ordinaire des milieux continus. On peut exprimer la chose de la manière suivante, à la lisière commune des deux descriptions :

Entre deux instants t, $t+h$ arbitrairement voisins, la configuration du fluide doit varier de manière à donner, au temps $t+h$, une image à ε près de celle au temps t, où l'on impose à ε, qui dépend de h, de tendre vers zéro avec lui.

Une seconde précaution est imposée, pour traduire, dans le comportement d'un essaim ponctuel fini (mais très serré) requis dans la description à ε près, l'incompressibilité approximative s'il s'agit d'un liquide, ou plus largement, le caractère de compressibilité modérée, en vertu duquel le rapport à la densité actuelle des densités, sur les mêmes éléments matériels, observés avant ou après, se maintiendrait partout et toujours entre deux limites fixes. D'où le recours à une étude géométrique auxiliaire, laquelle reste à détailler.

2. J'aborde maintenant des remarques permettant de poser des questions plus précises, tendant à confirmer l'intérêt de notre double système de prémisses. Le modèle ensembliste, plus proche de l'Hydrodynamique traditionnelle, introduit le recours à une fibration (F). Du point de vue purement géométrique, favorable aux cas où s'exerce un déterminisme (D) assez impératif, il est naturel d'user du processus (F) pour traduire s'il s'agit d'un liquide, la conservation des volumes, laquelle intervient comme

condition centrale d'un problème auquel on veut conférer, aux fins de (D), une solution unique : le processus (F) vise alors à livrer les conditions annexes, requises pour cette unicité. Et cela peut subsister pour un gaz, dans les cas où ne joue qu'une compressibilité modérée, avec un arbitraire plus marqué dans le choix des fibres. La latitude qui demeure jusqu'à nouvel ordre dans ce choix impose avant tout à l'expérience d'éclairer les possibilités de le rendre objectif. Elles semblent exclues quand intervient la turbulence proprement dite, c'est-à-dire la plus désordonnée, cas dans lequel l'évolution à partir de deux états actuels très proches ne conserve pas cette proximité, ce qui est la négation du déterminisme. Cela conduit, au moins théoriquement, à envisager des *régimes intermédiaires*. Se pourra-t-il alors que chaque fibre serve de support aux mêmes particules matérielles à tout instant, sauf exceptions possibles dans lesquelles, en usant de la description à ε près par un essaim, on voit se produire (par exemple) un déploiement tendant à disperser, en leur conférant un support approximativement superficiel, des particules initialement resserrées, soit autour d'un point approximatif, soit autour d'une fibre approximative. En revenant au schème plus strict, quant à son expression ensembliste, on serait ainsi conduit à un type de mouvements déjà disponible, grâce à l'un des concepts devenus les plus familiers en topologie. Il s'agit de l'*homotopie* élargissant pour les correspondances entre deux états successifs arbitraires le champ des possibilités que permettait l'homéomorphie. Cette extension est en effet compatible avec la conservation des volumes (ou ses variantes mentionnées) et les altérations qu'elle fait encourir à la dimension intéresseraient au plus, pour les régimes intermédiaires à préciser, un ensemble fermé de fibres soumis à la condition d'avoir, en volume, une mesure totale nulle. Privé par là-même de points intérieurs, cet ensemble a pour complémentaire un ouvert connexe Ω sur lequel le changement de configuration se ferait par le jeu d'une transformation ponctuelle continue et biunivoque (la structure topologique de Ω pouvant d'ailleurs dépendre de t). Moyennant quoi, on pourrait envisager l'ensemble des cycles cheminant dans Ω et ayant défini des cycles équivalents, répartir tous les cycles en classes d'équivalence. Si ladite répartition se fait (contrairement à d'autres modalités topologiques) *selon un processus invariant vis-à-vis de t*, qui maintient tel le groupe de Poincaré de Ω, on obtient les régimes que j'ai voulu définir et à chacun desquels on peut appliquer l'épithète *homotopique*. Ils se placeraient entre l'état laminaire et la turbulence [3]. Reste à savoir, si grâce à une stabilité suffisante qu'ils offriraient, peut naître l'occasion de les observer.

3. Dans l'esprit qui précède, et qui fait prévaloir l'approximatif, il faudrait encore chercher si les fibres pourraient garder une part d'objectivité, vu que les particules portées par l'une d'elles ne s'en écarteraient qu'imperceptiblement sur une durée suffisamment courte. Cette sorte d'*évolution au ralenti* de la fibre dans le milieu matériel lui conférerait quelque intérêt. Bien entendu, il s'agit alors d'un autre type de régime intermédiaire : on

n'en est pas encore au stade où les altérations dimensionnelles (*cf.* n° 2) sont assez resserrées pour ramener à un état indiscernable de la turbulence proprement dite.

(1) *Mémor. Sc. Math.*, 71, 1935, p. 33-34.

(2) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 601.

(3) Notre comparaison a plutôt juxtaposé des types d'états *durables;* elle pourrait toutefois concerner aussi les phases d'une même évolution.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un problème d'équations aux demi-dérivées partielles, introduit par les houles à tourbillon discontinu.* Note de M. **René Gouyon**, transmise par M. Henri Villat.

Dans l'étude ([1]) désignée ci-dessous par RG, le problème des houles en profondeur infinie est traité sous la forme suivante : sur le disque $\rho \leqq 1$, déterminer, outre la constante p, deux fonctions $U(\rho, \theta)$ et $V(\rho, \theta)$, de période 2π en θ, telles que (l'astérisque désignant leurs rectrictions à $\rho = 1$) :

$$(\mathrm{I}) \begin{cases} (1+U)\dfrac{\partial V}{\partial \rho} - V\dfrac{\partial U}{\partial \rho} - \dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial U}{\partial \theta} = 0, \\ (1+U)\dfrac{\partial U}{\partial \rho} + V\dfrac{\partial V}{\partial \rho} + \dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial V}{\partial \theta} = \varphi(\rho); \end{cases} \qquad (\mathrm{II}) \begin{cases} (1+U^*)\dfrac{dU^*}{d\theta} + V^*\dfrac{dV^*}{d\theta} = p\,\dfrac{V^*}{1+U^*}, \\ V(1, 0) = 0, \\ U(0, \theta) = V(0, \theta) = 0. \end{cases}$$

La fonction φ est donnée; RG la suppose continue sur $\rho \leqq 1$.

Nous étendons RG au cas où φ est seulement continue par morceaux, ses segments de continuité étant notés (ρ_i, ρ_{i+1}). Les solutions (U, V) sont alors cherchées dans la classe C des fonctions de ρ et θ qui, sur $\rho \leqq 1$, sont *continues et continûment dérivables en* ρ *et* θ, *sauf discontinuités de première espèce des* $\partial/\partial\rho$ *sur les cercles* $\rho = \rho_i$: pour $\rho = \rho_i$, les demi-dérivées $\partial^-/\partial\rho$ et $\partial^+/\partial\rho$, à gauche et à droite respectivement, sont distinctes. Les équations (I) s'entendent donc comme équations *aux demi-dérivées partielles*, gardant la signification banale pour $\rho \neq \rho_i$, mais vérifiées séparément à gauche et à droite pour $\rho = \rho_i$.

L'extension serait entièrement analogue pour le cas d'une profondeur finie, où le disque $\rho \leqq 1$ est remplacé par une couronne $r \leqq \rho \leqq 1$; les conditions $U(0, \theta) = V(0, \theta) = 0$, par $\int_{-\pi}^{\pi} U(r, \theta)\, d\theta = 0$ et $V(r, \theta) = 0$.

Procédons comme RG, par développements en séries entières par rapport à un « petit paramètre » α :

$$\varphi(\rho) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha^n \varphi_n(\rho); \qquad p = p_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha^n p_n; \qquad U = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha^n u_n(\rho, \theta); \qquad V = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha^n v_n(\rho, \theta),$$

les φ_n étant continus sur les segments (ρ_i, ρ_{i+1}), les u_n et v_n étant de la classe C; les hypothèses de convergence uniforme sont celles, classiques,

de RG. Nous poserons, d'autre part,

$$\Phi_n(\rho) = \int_0^\rho \varphi_n(r)\,dr,$$

qui est de la classe C : en chaque point ρ_i, elle admet les demi-dérivées

$$\frac{d^-\varphi_n}{d\rho} = \varphi_n(\rho_i - 0), \qquad \frac{d^+\varphi_n}{d\rho} = \varphi_n(\rho_i + 0).$$

1° La première approximation ($n = 1$) est déterminée, linéairement, par

$$(\mathrm{I})_1 \begin{cases} \dfrac{\partial v_1}{d\rho} - \dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial u_1}{\partial\theta} = 0, \\ \dfrac{\partial u_1}{\partial\rho} + \dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial v_1}{\partial\theta} = \varphi_1; \end{cases} \qquad (\mathrm{II})_1 \begin{cases} \dfrac{du_1^\star}{d\theta} - p_0 v_1^\star = 0, \\ v_1(1, 0) = 0, \\ u_1(0, \theta) = v_1(0, \theta) = 0. \end{cases}$$

Les équations $(\mathrm{I})_1$ aux *demi-dérivées* partielles peuvent s'écrire

$$\frac{\partial v_1}{\partial\rho} - \frac{1}{\rho}\left[\frac{\partial(u_1 - \varphi_1)}{\partial\theta}\right] = 0; \qquad \frac{\partial(u_1 - \varphi_1)}{\partial\rho} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial v_1}{\partial\theta} = 0.$$

Sur chaque cercle $\rho = \rho_i$, les dérivées en θ étant uniques, ces équations exigent que les dérivées en ρ le soient aussi

$$\frac{\partial^- v_1}{\partial\rho} = \frac{\partial^+ v_1}{\partial\rho}; \qquad \frac{\partial^-(u_1 - \varphi_1)}{\partial\rho} = \frac{\partial^+(u_1 - \varphi_1)}{\partial\rho}.$$

On retombe donc sur de banales équations aux *dérivées* partielles, pour les fonctions $u_1 - \varphi_1$ et v_1, continûment dérivables sans restriction. On achève comme dans RG :

$$p_0 = \mathrm{N}; \qquad u_1 = \varphi_1 + k_1\rho^{\mathrm{N}}\cos\mathrm{N}\theta; \qquad v_1 = -k_1\rho^{\mathrm{N}}\sin\mathrm{N}\theta$$

(N entier > 0, arbitraire, k_1 constante arbitraire).

2° L'approximation d'ordre $n > 1$ est déterminée linéairement par

$$(\mathrm{I})_n \begin{cases} \dfrac{\partial v_n}{\partial\rho} - \dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial(u_n - \varphi_n)}{\partial\theta} = \mathrm{P}_n, \\ \dfrac{\partial(u_n - \varphi_n)}{\partial\rho} + \dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial v_n}{\partial\theta} = \mathrm{Q}_n; \end{cases} \qquad (\mathrm{II})_n \begin{cases} \dfrac{du_n^\star}{d\theta} - p_0 v_n^\star = \mathrm{R}_n^\star, \\ v_n(1, 0) = 0, \\ u_n(0, \theta) = v_n(0, \theta) = 0, \end{cases}$$

avec les mêmes notations que dans RG : notamment

$$\mathrm{P}_n = \sum_{q=1}^{n-1}\left(v_q\frac{\partial u_{n-q}}{\partial\rho} - u_q\frac{\partial v_{n-q}}{\partial\rho}\right); \qquad \mathrm{Q}_n = -\sum_{q=1}^{n-1}\left(u_q\frac{\partial u_{n-q}}{\partial\rho} + v_q\frac{\partial v_{n-q}}{\partial\rho}\right).$$

Le système homogène, en $u_n - \varphi_n$ et v_n est le même qu'en ([1]). Si donc le système complet admet une solution $u_n = a_n$, $v_n = b_n$, sa solution générale sera

$$u_n = a_n + k_n\rho^{\mathrm{N}}\cos\mathrm{N}\theta; \qquad v_n = b_n - k_n\rho^{\mathrm{N}}\sin\mathrm{N}\theta$$

(k_n, constante arbitraire). Admettons alors, pour tout $q < n$:

$$(1)\qquad u_q = \sum_{m=0}^{q} u_m^q(\rho)\cos m\mathrm{N}\theta; \qquad v_q = \sum_{m=1}^{q} v_m^q(\rho)\sin m\mathrm{N}\theta,$$

les u_m^q et v_m^q étant de la classe C. Il s'ensuit

$$\mathrm{P}_n = \sum_{m=1}^{n} \mathrm{P}_m^n(\rho)\sin m\mathrm{N}\theta; \qquad \mathrm{Q}_n = \sum_{m=0}^{n} \mathrm{Q}_m^n(\rho)\cos m\mathrm{N}\theta,$$

les P_m^n et Q_m^n étant continus sur les segments (ρ_i, ρ_{i+1}). Cherchant des solutions (u_n, v_n) de la forme (1), on est conduit à déterminer les u_m^n et v_m^n, sous abstraction provisoire des conditions $(\mathrm{II})_n$ aux limites, par les équations « aux demi-dérivées »

$$\frac{du_0^n}{d\rho} = \mathrm{Q}_0^n + \varphi_n;$$

et, pour $m > 0$:

$$\frac{dv_m^n}{d\rho} + \frac{m\mathrm{N}}{\rho} u_m^n = \mathrm{P}_m^n; \qquad \frac{du_m^n}{d\rho} + \frac{m\mathrm{N}}{\rho} v_m^n = \mathrm{Q}_m^n.$$

Sur chaque segment (ρ_i, ρ_{i+1}), les intégrales générales sont

$$u_0^n = \int_0^\rho \mathrm{Q}_0^n(r)\,dr + \varphi_n + \mathrm{C}_0^n;$$

$$\rho^{m\mathrm{N}}(u_m^n + v_m^n) = \int_0^\rho [\mathrm{P}_m^n(r) + \mathrm{Q}_m^n(r)]\,r^{m\mathrm{N}}\,dr + 2\,\mathrm{C}_m^n;$$

$$\rho^{-m\mathrm{N}}(u_m^n - v_m^n) = \int_0^\rho [\mathrm{P}_m^n(r) - \mathrm{Q}_m^n(r)]\,r^{-m\mathrm{N}}\,dr + 2\,\mathrm{K}_m^n,$$

et la continuité aux points ρ_i exige que chacune des constantes C_0^n, C_m^n, K_m^n reste la même sur les divers segments (ρ_i, ρ_{i+1}).

On achève comme dans RG.

Rappelons que le problème ainsi traité équivaut au suivant : *déterminer, sur* $\psi > 0$, *une fonction* $\psi(x, y)$ *telle que* $\Delta\psi = f(\psi)$, *avec les conditions aux limites*

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} \to 0 \quad\text{et}\quad \frac{\partial\psi}{\partial y} \to 0 \quad\text{quand}\quad \psi \to +\infty \quad\text{et}\quad \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 + 2gy = \mathrm{Cte} \quad\text{sur } \psi = 0.$$

La fonction donnée f n'est autre, à un facteur près, que la fonction φ ci-dessus.

(1) R. Gouyon, *Contribution à la théorie des houles* (*Thèse de doctorat*, Toulouse, 4 juillet 1958), à paraître dans les *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*. Le résumé de cette étude figure aux *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 33, 180 et 266.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de Grenoble.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Résolution d'une équation intégrale liée à la représentation des pyramides et cônes asymétriques.* Note de M. **Marcel Coz**, transmise par M. Georges Bouligand.

Résolution d'une équation intégrale de première espèce introduite dans une Note précédente [1] en s'appuyant sur une relation d'équivalence (L) relative aux figures convexes, relation qui mène à la notion de *domaine vectoriel*.

1. Les raisonnements qui vont suivre s'appuyent sur la possibilité d'une relation d'équivalence affine (L) entre deux aires convexes (A) et (A′), réalisée quand les bandes incluantes minimales sont toujours translatées une à une. On dirait, du point de vue métrique requis ci-dessous, que ces bandes ont même largeur. Pour obtenir des couples (A) et (A′) liés par (L) on *réunit* les translatées de (A) ayant en commun un point frontière : cette opération, effectuée à une translation près, donne ce qu'on nomme le *domaine vectoriel* (DV) de l'aire (A) et qu'on peut définir [2] comme un ensemble de vecteurs libres. Pour la suite, il est bon de fixer (A) et un point O intérieur à (A). Il existe alors parmi les équivalentes de (A) une aire (A_0) et une seule, centrée en O, dont l'homothétique pris en O, rapport 2, donne une représentation de (DV) directement livrée par la *réunion* indiquée ci-dessus. On désignera par (Γ) le contour de (A) et par (Γ_0) le contour de (A_0).

2. Soient données les expressions où tous les α_i, α_j sont différents :

$$1=\sum_{i=1}^{n}\lambda_i\,|x\sin\alpha_i-y\cos\alpha_i-\mu_i|+\lambda_j\,|x\sin\alpha_j-y\cos\alpha_j-\mu_j|,$$

$$1=\sum_{i=1}^{n}\lambda_i\,|x\sin\alpha_i-y\cos\alpha_i-\mu_i|+\lambda_j\,|x\sin\alpha_j-y\cos\alpha_j-\mu'_j|.$$

Elles ne diffèrent que par les seuls termes μ_j et μ'_j et représentent deux polygones Π_{2n} et Π'_{2n}. On se propose de préciser la déformation $\Pi_{2n}\rightarrow\Pi'_{2n}$, sous la condition, appelée condition (C), que les droites

$$x\sin\alpha_i-y\cos\alpha_i=\mu_i\quad(i=1,\,2,\,\ldots,\,n);\qquad x\sin\alpha_j-y\cos\alpha_j=\mu_j \text{ ou } \mu'_j$$

portent des côtés appartenant à l'un et à l'autre polygones.

Le calcul montre que l'identité des λ_i, λ_j conserve d'une part le parallélisme entre côtés déformés des deux polygones et conserve d'autre part la longueur des diagonales joignant les sommets opposés i et $i+n$. Comme, en outre, l'inclinaison de ces diagonales n'a pas été modifiée, il en résulte que les polygones Π_{2n} et Π'_{2n} sont équivalents (L).

Cette équivalence se transmet d'abord *par récurrence* lorsqu'on modifie 1, 2, ..., n constantes μ_i dans l'expression de Π_{2n} et ensuite *par compacité* lorsque, accroissant n, on passe du cas fini au cas infini, qui ne requiert que

l'infini dénombrable, pourvu toutefois qu'on prenne soin d'exprimer (C). Cette condition (C) n'écarte parmi les courbes réelles désirées que des translatées de courbes obtenues déjà et régularise la représentation; elle s'exprime simplement par l'intermédiaire de (Γ_0) : toute droite $x \sin \alpha_i - y \cos \alpha_i = \mu_i$, doit être une corde de (Γ_0). D'où, si l'on appelle $l(\alpha_i)$ la largeur de (Γ_0) dans la direction d'angle polaire α_i, l'inégalité quel que soit α_i

$$\text{(C)} \quad (1) \qquad \frac{1}{2} l(\alpha_i) \geqq \left| \mu\left(\alpha_i - \frac{\pi}{2}\right) \right|.$$

Exprimant (C) et omettant l'indice i, on a immédiatement l'énoncé direct. *Les courbes* (ou polygones) (Γ_k) écrites en coordonnées cartésiennes $F_k(x, y) = 1$ et en coordonnées polaires ρ_k, u (avec $\rho_k = 1/\varphi_k$), d'où

$$(\Gamma_k) \quad (2) \qquad \left\{ \begin{aligned} F_k(x, y) &= \int_0^{2\pi} | x \sin \alpha - y \cos \alpha - \mu_k(\alpha) F_k(x, y) | \, df(\alpha), \\ \varphi_k(u) &= \int_0^{2\pi} | \sin(\alpha - u) \, \mu_k(\alpha) \, \varphi(u) | \, df(\alpha), \end{aligned} \right.$$

ont même domaine vectoriel (DV). L'équation en coordonnées polaires de (Γ_0) *relative à ces* (Γ_k) *est*

$$\varphi_0(u) = \int_0^{2\pi} | \sin(\alpha - u) | \, df(\alpha).$$

Réciproquement le théorème d'unicité de ma Note, permet d'affirmer que deux courbes (polygones) ayant même (DV) se déterminent par la même distribution massique $f(\alpha)$ sur le cercle unité. *C'est donc là une condition nécessaire et suffisante d'équivalence* (L).

En cas particulier si $f(\alpha)$ est constante, la courbe (Γ_0) est un cercle et l'introduction de fonctions $|\mu(\alpha)| \leqq 1$ dans la première des formules (2) [3] déformera (Γ_0) en des courbes de largeur constante, courbes qu'on appelle encore *orbiformes*. On est d'ailleurs assuré d'obtenir ainsi *toutes* les orbiformes.

3. La courbe (Γ) exprimée par $\rho = 1/\varphi$ étant donnée, on déduit du paragraphe précédent la solution de l'équation intégrale

$$(3) \qquad \varphi(u) = \int_0^{2\pi} | \sin(\alpha - u) - \mu(\alpha) \varphi(u) | \, df(\alpha).$$

La fonction $\mu(\alpha)$ que j'avais appelée *fonction de décentrage* désigne la distance à l'origine d'une corde, d'angle polaire α, joignant deux points d'appui sur le contour. Elle est donc *donnée* avec la courbe (Γ).

La seule inconnue du problème est donc la fonction $f(\alpha)$. Pour l'obtenir on ramène le cas *décentré* au cas *centré*. On construit donc (Γ_0) relative à (Γ) et l'on résoud l'équation (2) pour cette courbe (Γ_0) : d'où $f(\alpha)$. Le retour vers (2) permet la liaison des coefficients de Fourier de φ à ceux

de f et, par les majorations classiques [3] qui leur sont attachées, justifie et nécessite dans le cas de l'équation (3) l'utilisation d'une intégrale de Stieltjes. D'où le résultat sous la forme générale :

La fonction $\mu(\alpha)$ *étant donnée avec* $\varphi(u)$, *la distribution inconnue* f *est celle qui permet de construire la courbe à centre équivalente* (L) *à la courbe donnée.*

4. Ayant ainsi retrouvé la construction de toutes les courbes convexes à partir des seules courbes centrées, on passerait à 3, 4, .. dimensions en introduisant les développements sphériques afférents et en supplantant dans (2) le vecteur df par un bivecteur, trivecteur... livrant un volume n-dimensionnel [4] : d'où tous les corps convexes à centre; par un procédé analogue de *déformation* avec équivalences (L) on construit effectivement tous les corps convexes à partir des seuls corps centrés. Ce résultat, mise à part la représentation, a été atteint par d'autres méthodes [2].

Le passage aux cônes (pyramides) convexes dans E_3 est immédiat. On écrit

$$z = \int_0^{2\pi} |x \sin\alpha - y \cos\alpha - \mu(\alpha) z| \, df(\alpha).$$

Un double problème se pose : celui de *représentation adéquate* quand on se donne les fonctions μ et f, il faut alors les conditions R_1, R_2 de ma Note auxquelles s'ajoute (C) exprimée seulement comme *restriction essentielle*; et celui de *construction*, la donnée est alors le cône. On passe à la section $z = 1$ et l'on utilise la méthode du n° 3.

(1) M. Coz, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3682.
(2) P. Vincensini, *Mémor. Sc. Math.*, 94, 1938, Gauthier-Villars, Paris.
(3) Cette formule ne requiert pas l'intériorité de O par rapport aux (Γ_k).
(4) G. Bouligand, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 345.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

FONCTIONS SPÉCIALES. — *Nouvelles extensions aux fonctions de Legendre de première espèce de résultats relatifs aux fonctions coniques de Mehler.* Note (*) de M. **Louis Robin**, présentée par M. Joseph Pérès.

Cette Note complète celle du 28 septembre 1959, t. 249, p. 1081.

Nous reprenons les notations de la Note mentionnée ci-dessus.

Les formules de développement de l'inverse de la distance de deux points en une intégrale de solutions fondamentales de l'équation de Laplace peuvent être étendues par le même changement de variable d'intégration que dans la Note précitée (§ 2), $p = y - ix$.

Les trois formules (1), (2) et (4), ci-après, supposent :

$$-\frac{1}{2} < x < \frac{1}{2}.$$

1° En coordonnées sphériques [$r = le^{\sigma}$ ($l = \text{Cte}$), θ, φ] (¹), on obtient

$$(1) \qquad \frac{l}{d} e^{\frac{\sigma+\sigma'}{2}} = -\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{ch}\left[(\sigma-\sigma')\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]}{\sin \pi n} \times \left[P_n(\cos\theta') P_n(-\cos\theta) + 2\sum_{m=1}^{\infty} P_n^{-m}(\cos\theta') P_n^m(-\cos\theta)\cos m(\varphi-\varphi') \right] dy,$$

avec $\theta' < \theta$, $\theta + \theta' < \pi$.

2° En coordonnées toriques (η, θ, φ) (²), on a

$$(2) \qquad \frac{c}{d} = -\frac{1}{2}\sqrt{(\operatorname{ch}\eta - \cos\theta)(\operatorname{ch}\eta' - \cos\theta')}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin\left[(\theta-\theta')\left(n+\frac{1}{2}\right) - \pi n\right]}{\sin \pi n} \times \left[P_n(\operatorname{ch}\eta) P_n(\operatorname{ch}\eta') + 2\sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m P_n^m(\operatorname{ch}\eta) P_n^{-m}(\operatorname{ch}\eta')\cos m(\varphi-\varphi') \right] dy,$$

avec $0 < \theta - \theta' < 2\pi$.

3° En coordonnées bipolaires (σ, θ, φ), en partant de (³)

$$\frac{k}{d\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{(\operatorname{ch}\sigma - \cos\theta)(\operatorname{ch}\sigma' - \cos\theta')}}{\sqrt{\operatorname{ch}(\sigma-\sigma') - \cos\chi}},$$

$$\cos\chi = \cos\theta\cos\theta' + \sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi-\varphi'),$$

et en développant $[\operatorname{ch}(\sigma-\sigma') - \cos\chi]^{-1/2}$ en intégrale de Fourier, on obtient

d'abord

$$(3)\quad \frac{k}{d} = 2\sqrt{(\operatorname{ch}\sigma - \cos\theta)(\operatorname{ch}\sigma' - \cos\theta')}\int_0^{\infty}\frac{\cos[(\sigma-\sigma')p]}{\operatorname{ch}(\pi p)}$$
$$\times\left[K_p(\cos\theta')K_p(-\cos\theta) + 2\sum_{m=1}^{\infty}K_p^{-m}(\cos\theta')K_p^m(-\cos\theta)\cos m(\varphi-\varphi')\right]dp,$$

où K_p, K_p^{-m} et K_p^m sont des fonctions coniques de Mehler.

Ensuite, le même processus que ci-dessus nous donne :

$$(4)\quad \frac{k}{d} = -\sqrt{(\operatorname{ch}\sigma - \cos\theta)(\operatorname{ch}\sigma' - \cos\theta')}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\operatorname{ch}\left[(\sigma-\sigma')\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]}{\sin\pi n}$$
$$\times\left[P_n(\cos\theta')P_n(-\cos\theta) + 2\sum_{m=1}^{\infty}P_n^{-m}(\cos\theta')P_n^m(-\cos\theta)\cos m(\varphi-\varphi')\right]dy,$$

(3) et (4) supposent $\theta' < \theta$, $\theta + \theta' < \pi$.

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) L. Robin, *Fonctions sphériques de Legendre et fonctions sphéroïdales*, III, § 157, p. 149-150.

(2) L. Robin, *loc. cit.*, III, § 159, p. 157-159.

(3) L. Robin, *loc. cit.*, III, p. 176.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Quelques extensions du théorème de M. Paul Lévy sur la convergence presque sûre des séries aléatoires à termes indépendants.* Note (*) de M. **Jean Geffroy**, transmise par M. Georges Darmois.

M. Paul Lévy a démontré que, pour une série aléatoire numérique à termes indépendants, la convergence en probabilité entraîne la convergence presque sûre. Nous montrons ici que cette propriété est encore vraie dans un espace de Banach, ainsi que pour certaines séries à termes liés.

1. Rappelons que la démonstration de M. Paul Lévy repose sur une inégalité entre la fonction de concentration d'une somme de variables aléatoires indépendantes $X_1 + X_2 + \ldots + X_n$, et la fonction de concentration du module maximal des sommes partielles

$$X_1 + X_2 + \ldots + X_\nu \qquad (\nu = 1, 2, \ldots, n).$$

Peut-être pourrait-on obtenir une inégalité semblable dans le cas où les variables X_i sont définies dans un espace de Banach E. [Nous appelons f. d. c. $Q(\rho)$ d'une loi de probabilité dans E la probabilité maximale que puisse contenir une boule fermée de rayon ρ.]

Nous préférons utiliser ici une méthode plus directe, fondée sur deux lemmes faciles à démontrer.

Lemme 1. — *Dans un espace de Banach, si une série aléatoire à termes indépendants et* symétriques *converge en probabilité, elle converge presque sûrement.*

Posons

$$R_n = \sum_n^\infty X_i,$$

$$T_n = \sup\{\|X_n\|, \|X_n + X_{n+1}\|, \ldots, \|X_n + \ldots + X_{n+p}\|, \ldots\}.$$

La série $\{X_n\}$ converge presque sûrement si et seulement si

$$T_n \underset{p}{\to} 0$$

ε étant un nombre > 0 arbitraire, considérons les deux événements

$$A = \{T_n > \varepsilon\}, \qquad B = \{\|R_n\| > \varepsilon\},$$

A est la somme des événements disjoints suivants :

$$e_p = \{\|X_n\| \leq \varepsilon, \ldots, \|X_n + \ldots + X_{p-1}\| \leq \varepsilon;\ \|X_n + \ldots + X_p\| > \varepsilon\}$$
$$(p = n, n+1, \ldots).$$

Donc

$$\Pr\{A \cap B\} = \sum_{p=n}^\infty \Pr\{e_p \cap B\} = \sum_{p=n}^\infty \Pr\{e_p\} \Pr\{B/e_p\}.$$

Or, quand e_p a lieu, pour que B n'ait pas lieu, il faut que le vecteur équipollent à R_{p+1} mené par le point $X_n + X_{n+1} + \ldots + X_p$ ait son extrémité dans la boule fermée de centre O et de rayon ε. Puisque les variables aléatoires sont symétriques (la loi de $-X_i$ est identique à celle de X_i) et indépendantes, la variable aléatoire R_{p+1} est symétrique, et ainsi la probabilité pour que R_{p+1} appartienne à une boule fermée ne contenant pas son origine, est $\leqq 1/2$.

Donc

$$\Pr\{B/e_p\} \geqq \frac{1}{2},$$

ce qui entraîne

$$\Pr\{A \cap B\} \geqq \frac{1}{2}\Pr\{A\} \quad \text{et, } \textit{a fortiori} \quad \Pr\{B\} \geqq \frac{1}{2}\Pr\{A\}.$$

Ainsi, la condition

$$R_n \xrightarrow[p]{} 0 \quad \text{implique} \quad T_n \xrightarrow[p]{} 0.$$

LEMME 2. — *Étant donné deux suites aléatoires mutuellement indépendantes $\{U_n\}$ et $\{V_n\}$, prenant leurs valeurs dans un espace de Banach, si $\{U_n + V_n\}$ est stable presque sûrement, $\{U_n\}$ et $\{V_n\}$ sont stables presque sûrement.*

En vertu de l'indépendance des deux suites, la suite $\{U_n + V_n\}$ doit être stable presque sûrement si l'on suppose que les U_n ont des valeurs connues : mais cela revient à dire que $\{V_n\}$ est stable presque sûrement; de même pour $\{U_n\}$.

THÉORÈME. — *Dans un espace de Banach, si une série aléatoire à termes indépendants converge en probabilité, elle converge presque sûrement.*

Soit $\{X_n\}$ la série considérée; on introduit une série $\{Y_n\}$ dont les termes prennent leurs valeurs dans le même espace, sont indépendants entre eux et indépendants des $\{X_n\}$, et tels que la loi de Y_n coïncide avec la loi de X_n.

La condition

$$U_n = \sum_1^n X_i \xrightarrow[p]{} U \quad \text{entraîne} \quad V_n = \sum_1^n Y_i \xrightarrow[p]{} V,$$

où V est une variable aléatoire indépendante de U et de même loi.

La série $\{X_n - Y_n\}$ converge en probabilité vers $U - V$. Or, ses termes sont indépendants et symétriques. Donc, d'après le lemme 1 :

$$U_n - V_n \xrightarrow[\text{p.s.}]{} U - V \quad \text{ou} \quad (U_n - U) - (V_n - V) \xrightarrow[\text{p.s.}]{} 0.$$

On en déduit, d'après le lemme 2 :

$$U_n \xrightarrow[\text{p.s.}]{} U \quad \text{et} \quad V_n \xrightarrow[\text{p.s.}]{} V.$$

2. La démonstration du lemme 1, à peine modifiée, permet d'établir

que les séries du type suivant possèdent la propriété de M. Paul Lévy :

a. Séries à termes liés, mais dont la loi, définie dans un espace de Banach, est totalement symétrique, c'est-à-dire que la loi de l'ensemble $\{X_1, X_2, \ldots, X_n, \ldots\}$ est identique à la loi de l'ensemble $\{\varepsilon_1 X_1, \varepsilon_2 X_2, \ldots, \varepsilon_n X_n, \ldots\}$, chaque ε_i étant égal à ± 1.

b. Séries à termes liés en chaînes de 1, la loi liée de X_{n+1} par X_n étant symétrique quel que soit x.

c. Dans R, séries à termes laplaciens, liés en chaînes de 1, et telles que deux termes consécutifs soient en corrélation positive

$$\rho_{X_n, X_{n+1}} \geqq 0.$$

(*) Séance du 28 septembre 1959.

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Effet, sur l'état vibratoire d'une structure, d'un fluage établi dans la direction de la vibration.* Note (*) de M. **Robert Mazet**, transmise par M. Maurice Roy.

L'état de fluage « établi » — fluage à vitesse constante sous charge constante — provoque, sur toute vibration libre de la structure dans la direction du fluage, un effet d'amortissement dont un exemple numérique simple (vibration longitudinale d'un barreau fluant en traction) montre qu'il est très faible.

Nous avons vu, dans une précédente Note [1], que les équations de la vibration libre linéarisée superposée à un état de fluage établi caractérisé par les vitesses W_l^*, les résistances Π_l^* et les températures Θ_l^* peuvent se mettre sous la forme matricielle

$$(1)\quad \begin{cases} M\ddot{z}+F\dot{z}+Kz+\xi\theta+m\ddot{u}+f_b\dot{u}+k_b u=0,\\ -\Theta^*\bar{\xi}\dot{z}+cM\dot{\theta}+\delta\theta-(\Theta^*\bar{\zeta}_b+\Pi^*)\dot{u}=0,\\ \Omega[(M-m)\ddot{z}+f_a\dot{z}+k_a z]+(\Omega\zeta_a+\Lambda)\theta-\dot{u}=0\end{cases}$$

avec les notations rappelées ou définies dans la Note précitée. En particulier :

$$\Omega_{ll}=\frac{\partial W_l^*}{\partial \Pi_l^*},\qquad \Lambda_{ll}=\frac{\partial W_l^*}{\partial \Theta_l^*}.$$

Dans les équations (1), certains termes sont en pratique extrêmement petits et peuvent être dès l'abord négligés; tels sont : $f_b\dot{u}$, $\delta\dot{\theta}$, $(\Theta^*\bar{\zeta}_b+\Pi^*)\,\dot{u}$, $\Omega\, f_a\dot{z}$.

L'équation caractéristique du système (1) présente alors : 1° un groupe de racines nulles (correspondant au fait que les « étirements inélastiques » u ne sont définis qu'à une constante additive près); puis, eu égard à la petitesse pratique de Ω et de Λ : 2° un groupe de racines réelles, négatives et très grandes en valeur absolue; 3° un groupe de racines imaginaires conjuguées extrêmement voisines de celles de l'équation

$$(2)\quad \text{Dét}\left| Mp^2+\left[F+\frac{1}{\omega^2}(-m\omega^2+k_b)\left\{\Omega(-m\omega^2+k_b)+(\Omega\zeta_b-\Lambda)(cM)^{-1}\Theta^*\bar{\xi}\right\}\right]p + K+\xi(cM)^{-1}\Theta^*\bar{\xi}\right|=0$$

dans laquelle ω représente successivement chacune des fréquences propres du système non amorti. (Pour obtenir ce dernier résultat, on a utilisé les relations

$$\Omega M=\Omega(M-m)+\Omega m,$$
$$\Omega[K+\xi(cM)^{-1}\Theta^*\bar{\xi}]=\Omega[k_a+\zeta_a(cM)^{-1}\Theta^*\bar{\xi}]+\Omega[k_b+\zeta_b(cM)^{-1}\Theta^*\bar{\xi}]).$$

Il nous a paru intéressant de préciser sur un exemple numérique simple les ordres de grandeur des divers termes. Nous avons considéré à cet effet un barreau cylindrique en acier aviation Z 10 CNT 18 de 7,4 cm de longueur

et 0,125 cm² de section, que nous avons supposé vibrant longitudinalement et soumis à un fluage établi en traction sous une charge constante de 200 kg à la température de 780° C. A titre de première schématisation, nous avons concentré la zone de fluage dans la section médiane du barreau et réparti la masse entre cette même section et les sections extrêmes [*cf.* (2)]. Les valeurs numériques des caractéristiques physiques intervenant dans les équations (1) et (2) ont été déterminées à l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques par MM. G. Faure et A. Tonski. Ce sont notamment (en C. G. S.) :

M (masse totale) $= 7,5$, E (module d'Young) $= 1,40.10^{12}$,
ε (coefficient de dilatation linéaire) $= 2,15.10^{-5}$,
c (chaleur spécifique rapportée à l'unité de masse) $= 0,66.10^{7}$,
δ (conductance thermique rapportée à l'unité de longueur) $= 3,34.10^{5}$,
$\Lambda_{ll} = 6,8.10^{-4}$ [*cf.* (1), *fig.* 1 et 2].

Il n'a pas été possible, faute de temps, de faire varier la charge et, par suite, de déterminer Ω_{ll}. Toutefois diverses considérations conduisent à faire l'hypothèse que le rapport de Ω_{ll} à Λ_{ll} est du même ordre de grandeur que le rapport de la variation de charge à la variation de température produisant un même déplacement *statique* du point P_l, ce qui équivaut à admettre que

3. (3) Ω_{ll}/Λ_{ll} est du même ordre de grandeur que $(K^{-1})_{ll}/(-K^{-1}\xi)_{ll}$.

Pour vérifier 3 sur l'exemple traité, on peut constater qu'en adoptant approximativement pour la variation de W_l^* en fonction de Π_l^* la formule proposée par G. Vidal pour le fluage périodique (4)

$$W_l^* = C\left(\frac{\Pi_l^*}{S_l}\right)^a \qquad (S_l, \text{ section « utile » du barreau}),$$

négligeant les variations de S_l et de a en fonction de Θ_l^* et posant, en accord avec la figure 2 (1),

$$C = \varkappa e^{\rho\Theta_l^*} \qquad (\varkappa,\ \rho,\ \text{constantes}),$$

il vient simplement :

$$\frac{\Omega_{ll}}{\Lambda_{ll}} = \frac{a}{\rho\Pi_l^*} \simeq a.\,0,22.10^{-6}$$

tandis que

$$\frac{(K^{-1})_{ll}}{(-K^{-1}\xi)_{ll}} = \frac{2}{E\varepsilon S} \simeq 0,53.10^{-6},$$

ce qui s'accorde bien avec 3, sachant que, d'après (4), a est usuellement compris entre 1 et 10.

De l'hypothèse 3 résulte que, dans (2), $\Omega\zeta_b$ est du même ordre de grandeur que Λ et que le terme $(\Omega\zeta_b - \Lambda)(cM)^{-1}\Theta^*\bar{\xi}$ est petit vis-à-vis du terme $\Omega(-m\omega^2 + k_b)$ dans la même mesure que $\xi(cM)^{-1}\Theta^*\bar{\xi}$ vis-à-vis de K. (2) s'écrit alors avec une très bonne approximation

$$\text{Dét}\left| Mp^2 + \left[F + (-m\omega^2 + k_b)\frac{\Omega}{\omega^2}(-m\omega^2 + k_b)\right]p + K\right| = 0,$$

ce qui montre :

1° que l'on peut négliger dans le système (1), en plus des termes déjà indiqués, ceux qui correspondent à la répercussion de la variation de la température sur le mouvement : $\xi\theta$, $(\Omega\zeta_a + \Lambda)\,\theta$;

2° que le fluage établi provoque ainsi, sur une vibration libre de fréquence ω, un effet *amortissant* $(-m\omega^2 + k_b)\,(\Omega/\omega^2)(-m\omega^2 + k_b)$ qui vient s'ajouter à l'amortissement de structure F.

Cet amortissement supplémentaire est d'ailleurs très faible. Dans l'exemple traité, il correspond à un angle d'amortissement de l'ordre de 10^{-5} (contre 10^{-3} pour l'amortissement de structure et 10^{-10} pour l'amortissement par conductibilité thermique que nous avons écarté en négligeant $\delta\theta$).

(*) Séance du 14 septembre 1959.

(1) R. Mazet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 942.

(2) R. Mazet, *Représentation d'un système thermoélastique vibrant sans et avec fluage dans la direction de la vibration*, Communication présentée au *Ier Congrès international des Sciences aéronautiques*, Madrid, 1958, Comptes rendus à publier par Pergamon Press Ltd., Londres.

(3) *Voir* les hypothèses 1 *a*, 1 *b*, 1 *c*, 2 *a*, 2 *b* dans (1).

(4) G. Vidal, *Revue de Métallurgie*, 53, n° 7, 1956.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la théorie de la génération de la houle par un batteur plan au deuxième ordre d'approximation (solution formelle).* Note (*) de M. **Pierre Fontanet**, transmise par M. Henri Villat.

Une houle cylindrique de laboratoire est engendrée habituellement par un batteur plan. La théorie linéaire du phénomène, supposé irrotationnel, est due à Havelock (1) et à F. Biesel (2). Ce dernier a notamment établi la validité des opérations formelles effectuées. La théorie a été complétée sur quelques points de rigueur par J. Kravtchenko (3). Nous nous proposons de prolonger les résultats précédents, en calculant la deuxième approximation. Du point de vue physique, notre étude apporte une contribution au problème de la génération des harmoniques.

Dans toute la suite, nous négligerons les forces de viscosité et de capillarité ainsi que les variations de la pression d'air à la surface libre. Le mouvement du liquide est rapporté au repère Oxy, Ox horizontal reposant sur le fond du canal, Oy vertical ascendant confondu avec la position de repos du batteur. On note : g, accélération de la pesanteur, h, profondeur du liquide au repos, T, période du batteur. On pose $k = 2\pi/T$, $k^2 = m_0 g \operatorname{th} m_0 h = -\lambda_p g \operatorname{tg} \lambda_p h (p = 1, 2, \ldots, \infty)$ m_0 et les λ_p étant les racines réelles des équations ci-dessus; $m_p = -i\lambda_p$.

A l'époque t, l'équation du volet plan du batteur s'écrit, par hypothèse; $x = \varepsilon f(y) \sin kt$, avec $f(y) = 1 + (\Delta\varepsilon/\varepsilon h)\, y$; ε (ou $\varepsilon + \Delta\varepsilon$) est donc la demi-amplitude des oscillations du pied (ou du sommet) du batteur.

A noter que nos conclusions peuvent s'étendre au cas du volet courbe de forme cylindrique quelconque.

Le domaine D_t, occupé à l'époque t par le fluide, étant *a priori* inconnu, il est commode d'exprimer les coordonnées actuelles x, y d'une particule au moyen des coordonnées de repos x_0, y_0 introduites par R. Miche [*cf.* (4)]. Celles-ci ne sont d'ailleurs définies qu'aux transformations d'un groupe (G) près [*cf.* (5)]. Cette remarque permet de réduire la solution à une forme canonique unique, définie dans le domaine $D_0 (0 \leq x_0 \leq \infty,\ 0 < y_0 < h)$ défini *a priori*. Dans toute la suite, cette réduction sera faite sans mention nouvelle.

On suppose enfin que les courants de masse sont nuls, ce qui correspond aux conditions idéales d'exploitation d'un canal à houle, avec un volume d'eau constant, et un batteur étanche.

On postule la validité de la méthode des petits paramètres de Poincaré et l'on recherche la solution sous la forme des développements :

$$x = x_0 + \sum_1^\infty \varepsilon^n X_n(x_0, y_0, t), \qquad y = y_0 + \sum_1^\infty \varepsilon^n Y_n(x_0, y_0, t)$$

dont on admet la convergence pour les petites valeurs de ε.

On montre que l'approximation du premier ordre X_1, Y_1 s'exprime au moyen d'un potentiel scalaire G_1, dont le calcul est identique à celui du potentiel des vitesses, introduit dans (1) et (2).

D'ailleurs, $x - x_0$ et $y - y_0$ étant du premier ordre en ε, la substitution de x_0 et y_0 à x et y dans X_1 et Y_1 modifie ces expressions d'une quantité qui est au moins du second ordre.

On peut donc utiliser les formules résolutives de ([2]). Mais il est commode de les écrire sous la forme complexe :

$$X_1 = \sum_0^\infty A_p \operatorname{ch} M_p y_0 \sin(\varphi_p - M_p x_0); \qquad Y_1 = \sum_0^\infty A_q \operatorname{ch} M_q y_0 \cos(\varphi_q - M_q x_0),$$

avec les conventions d'écriture ci-après pour les nombres d'onde M et les phases φ.

	Amplitude A_p.	Nombre d'ondes M_p.	Phase φ_p.
Houle H_0	$\dfrac{a_0}{\varepsilon \operatorname{sh} m_0 h}$	m_0	kt
» C_p	$\dfrac{-ia_p}{\varepsilon \operatorname{sh} m_p h}$	m_p	kt
» $\overline{C}_p$	$\dfrac{+ia_p}{\varepsilon \operatorname{sh}(-m_p h)}$	$-m_p$	kt
» D_p	$\dfrac{-a_p}{\varepsilon \operatorname{sh} m_p h}$	m_p	$kt + \dfrac{\pi}{2}$
» $\overline{D}_p$	$\dfrac{-a_p}{\varepsilon \operatorname{sh}(-m_p) h}$	$-m_p$	$kt + \dfrac{\pi}{2}$

Cela étant, on montre que les approximations du deuxième ordre X_2 et Y_2, supposées bornées dans la masse liquide, vérifient le système linéaire :

$$\text{(I)} \qquad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial X_2}{\partial x_0} + \frac{\partial Y_2}{\partial y_0} = -\frac{D(X_1, Y_1)}{(x_0, y_0)}, \\ &\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial Y_2}{\partial x_0} - \frac{\partial X_2}{\partial y_0}\right) = -\frac{D\left(\dfrac{\partial X_1}{\partial t}, X_1\right)}{D(x_0, y_0)} - \frac{D\left(\dfrac{\partial Y_1}{\partial t}, Y_1\right)}{D(x_0, y_0)} + 2\zeta_2(x_0, y_0) \end{aligned} \right.$$

et les conditions aux limites linéaires

$$(a) \qquad Y_2 = 0 \quad \text{pour } y_0 = 0 \quad (x_0 \geq 0);$$

$$(b) \qquad \frac{\partial^2 X_2}{\partial t^2} + g\frac{\partial Y_2}{\partial x_0} = -\frac{\partial^2 X_1}{\partial t^2}\frac{\partial X_1}{\partial x_0} - \frac{\partial^2 Y_1}{\partial t^2}\frac{\partial Y_1}{\partial x_0} \quad \text{pour } y_0 = h \quad (x_0 \geq 0);$$

$$(c) \qquad X_2 = Y_1 f'(y_0) \sin kt \quad \text{pour } x_0 = 0 \quad (0 < y_0 < h).$$

On a établi que la solution formelle de ce problème aux limites, pouvait s'écrire

$$\text{(II)} \qquad X_2 = \frac{\partial L_2}{\partial x_0} + \frac{\partial K_2}{\partial x_0} + \frac{\partial J_2}{\partial x_0}, \qquad Y_2 = \frac{\partial L_2}{\partial y_0} + \frac{\partial K_2}{\partial y_0} + \frac{\partial J_2}{\partial y_0},$$

où l'on a posé, en utilisant les expressions complexes,

$$\text{(III)}\quad L_2(x_0, y_0, t)=\sum_{p=0}^{\infty}\sum_{q=0}^{\infty}\frac{A_pA_q}{8}\left\{\begin{array}{l}-\operatorname{ch}(M_p-M_q)y_0\cos[(\varphi_p+\varphi_q)-(M_p+M_q)x_0]\\+\operatorname{ch}(M_p+M_q)y_0\cos[(\varphi_p-\varphi_q)-(M_p-M_q)x_0]\end{array}\right\};$$

$$\text{(IV)}\quad K_2(x_0, y_0, t)=\sum_{p=0}^{\infty}\sum_{q=0}^{\infty}\frac{A_pA_q}{8}\left\{\begin{array}{l}S_{pq}\operatorname{ch}(M_p+M_q)y_0\cos[(\varphi_p+\varphi_q)-(M_p+M_q)x_0]\\+T_{pq}\operatorname{ch}(M_p-M_q)y_0\cos[(\varphi_p-\varphi_q)-(M_p-M_q)x_0]\end{array}\right\};$$

avec

$$S_{pq}=\frac{6k^2\operatorname{ch}(M_p-M_q)h-g(M_p-M_q)\operatorname{sh}(M_p-M_q)h}{4k^2\operatorname{ch}(M_p+M_q)h-g(M_p+M_q)\operatorname{sh}(M_p+M_q)h};$$

$$T_{pq}=\frac{2k^2\operatorname{ch}(M_p+M_q)h-g(M_p+M_q)\operatorname{sh}(M_p+M_q)h}{g(M_p-M_q)\operatorname{sh}(M_p-M_q)h},$$

et où la fonction J_2, harmonique et bornée dans D_0, vérifie les conditions frontières

$$(a')\qquad \frac{\partial J_2}{\partial y_0}=0 \qquad \text{pour}\quad y_0=0 \qquad (x_0\geqq 0);$$

$$(b')\qquad \frac{\partial}{\partial x_0}\left(\frac{\partial^2 J_2}{\partial t^2}+g\frac{\partial J_2}{\partial y_0}\right)=0 \qquad \text{pour}\quad y_0=h \qquad (x_0\geqq 0);$$

$$(c')\qquad \frac{\partial J_2}{\partial x_0}=Y_1 f'(y_0)\sin kt-\frac{\partial L_2}{\partial x_0}-\frac{\partial K_2}{\partial x_0} \qquad \text{pour}\quad x_0=0 \qquad (0<y_0<h).$$

La décomposition du potentiel des déplacements du second ordre en trois composantes L_2, K_2 et J_2, offre l'intérêt suivant : $\overrightarrow{\text{grad}}\, L_2$ fournit une solution particulière des équations (I); l'addition de $\overrightarrow{\text{grad}}\, K_2$ (K_2 harmonique dans D_0) permet de réduire la condition limite (b) à la forme plus simple (b') imposée à la fonction harmonique inconnue J_2. Pour la détermination de celle-ci on est ramené à un problème aux limites, posé dans D_0, analogue au problème résolu dans (1) et (2).

Il reste maintenant :

— à établir, la convergence des séries, définissant formellement la solution du second ordre;

— à démontrer que ces formules représentent bien la solution du problème;

— à effectuer les calculs numériques.

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(1) HAVELOCK, *Phil. Mag.*, 7e série, 8, n° 51, octobre 1929.

(2) F. BIESEL, *La Houille Blanche*, 6, 1951, n° 2, p. 156 à 165, n° 4, p. 475 à 496.

(3) J. KRAVTCHENKO, *Proceedings of the V Conference on Coastal Engineering*, Grenoble, p. 50 à 61.

(4) R. MICHE, *Annales des Ponts et Chaussées*, 114, 1944, p. 25-61.

(5) G. CHABERT-D'HIERES, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2474.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble Société Grenobloise d'Études et d'Applications Hydrauliques.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Calcul approché des effets linéaires du passage de la houle sur un seuil.* Note de M. **Kenzo Takano**, présentée par M. Henri Villat.

Dans la Note ([1]) — dont je reprend les notations — j'ai ramené l'étude des effets de passage de la houle linéaire plane sur un seuil rectangulaire S à la résolution d'un système infini d'équations linéaires. Je me propose d'abord d'indiquer les résultats du calcul numérique approché de la solution, relatif aux valeurs suivantes des paramètres géométriques, caractérisant la configuration : profondeur du liquide au repos dans le canal : $h = 31,2$ cm; profondeur du liquide au-dessus de S : $h_0 = 20,0$ cm; longueur de S : $l = 100,8$ cm. Les différents régimes sont paramétrés par la période T; les valeurs numériques de T, utilisées dans le calcul, sont indiquées, en secondes, dans le tableau ci-dessous.

Nous avons employé un procédé de résolution de système infini très élémentaire : les séries $\sum_{1}^{\infty}$ qui figurent dans les équations de ([1]) ont été remplacées par les sommes des N premiers termes, avec N = 0, 1, 2, 3 successivement. En faisant ainsi varier N, j'ai voulu tester expérimentalement la rapidité de la convergence des premières approximations; il ne m'a pas paru possible de chiffrer autrement l'erreur commise en opérant les simplifications ci-dessus, les seules, semble-t-il, susceptibles d'être utilisées dans la pratique.

Les calculs numériques, destinés à évaluer les coefficients de réflexion C_r et de transmission C_t de la houle incidente, ont été effectués avec la machine électronique du Laboratoire de Calcul de Grenoble. Les inconnues de ([1]) étant complexes et les programmes de la machine n'étant valables que pour les systèmes réels, nous avons à résoudre, pour N = 3, un système de 32 équations. On note C_{tN} et C_{rN} les valeurs de C_t et C_r calculées pour N = 0, 1, 2, 3; le tableau donne les résultats correspondants.

La méthode ci-dessus est d'un emploi laborieux. Ainsi, avons-nous utilisé parallèlement diverses formules approchées dues à M. Jeffreys ([2]) et Valembois ([3]). Nous avons nous-même obtenu des résultats similaires en nous inspirant de l'approximation classique de H. Lamb ([4]) : les équations de continuité globales pour les débits et les pressions le long des frontières communes à $D_{1,2}$ et D_0, d'une part, à D_0 et D_3 d'autre part (la répartition des vitesses supposée horizontale et uniforme pour chaque x), donnent les valeurs de C_t et C_r. Nous avons tenté d'améliorer la précision du calcul en remplaçant la répartition uniforme des vitesses par une répartition hyperbolique (pour chaque x fixe). Nous nommons : méthode globale, les procédés de calcul basés sur les raisonnements de cette nature. Voici les deux formules finales : S_1 est relatif à l'approximation de Lamb; S_2 est

relatif à l'approximation hyperbolique du champ des vitesses [*cf.* [1] pour les notations] :

$$A_5 = \frac{2(1-\delta)}{(1-\delta)^2 - (1+\delta)^2 e^{2\mu l i}} A_1,$$

$$A_4 = -\frac{1+\delta}{1-\delta} e^{2\mu l i} A_5,$$

$$A_3 = -\frac{2\delta}{1-\delta} e^{\mu l i} A_5,$$

$$A_2 = A_4 + A_3 - A_1,$$

où

$$\delta \begin{cases} = \dfrac{\operatorname{th}\mu(h-h_0)}{\operatorname{th} mh} = \dfrac{m}{\mu} & \text{pour } S_2, \\ = \dfrac{\mu(h-h_0)}{mh} & \text{pour } S_1, \end{cases}$$

Les applications numériques montrent que les valeurs de C_t et C_r ainsi obtenues sont très voisines de celles que donnent les formules de [2], [3], [4] (*cf.* le tableau ci-dessous).

Expérience.		T (s)	0,816	0,910	1,005	1,104
		C_r	0,040	0,177	0,222	0,110
		C_t	0,910	0,877	0,842	0,850
T (s)			0,800	0,900	1,000	1,100
Solution globale.	S_1	C_r	0,477	0,568	0,177	0,270
		C_t	0,879	0,824	0,984	0,963
	S_2	C_r	0,173	0,281	0,091	0,161
		C_t	0,985	0,960	0,996	0,987
Solution théorique.	N = 0	C_{r0}	0,141	0,125	0,028	0,102
		C_{t0}	1,088	0,993	1,012	0,990
	N = 1	C_{r1}	0,091	0,214	0,283	0,173
		C_{t1}	0,991	0,979	1,007	0,965
	N = 2	C_{r2}	0,070	0,640	0,778	0,773
		C_{t2}	0,995	0,972	1,127	0,992
	N = 3	C_{r3}	0,079	0,299	0,780	0,797
		C_{t3}	0,997	0,972	1,122	1,012
Dean.		C_r	–	–	0,30	0,35
		C_t	–	–	0,97	0,94

Ensuite, pour apprécier l'influence des paramètres h et l, j'ai fait figurer dans le tableau les valeurs de C_t et C_r déduites de la solution exacte de Dean [6], valable en profondeur infinie pour un seuil d'épaisseur nulle : $l=0$.

Enfin, nous confrontons ces différents nombres avec les résultats expérimentaux de P. Jolas [7]. On voit que, conformément aux prévisions théoriques, la méthode de [1] donne une bonne approximation de C_t pour $T = 0{,}80$ s; la profondeur relative [c'est le nombre sans dimension $(h-h_0)/\lambda$, λ étant la longueur d'onde de la houle de période T se propageant en profondeur $h = h_0$] est alors assez grande au-dessus de S;

pour C_r, l'approximation de la méthode théorique est supérieure à celle des méthodes globales, mais ne dépasse guère 50 %.

A mesure que T augmente, la convergence des C_{tN} et C_{rN} avec N devient moins bonne et l'écart des résultats numériques avec les données expérimentales s'accentue. Par contre, les théories globales conduisent aux approximations d'autant meilleures que T est plus grand; ce qui s'explique aisément, attendu que les théories en cause sont d'autant plus valables que les houles sont plus longues.

On notera que, conformément aux prévisions de J. Kravtchenko, les effets non linéaires s'accentuent lorsque T augmente; la proportion d'harmoniques croît avec T à l'aval de S; les expériences de Jolas ont montré que pour T = 0,8 la houle était pure tant à l'amont qu'à l'aval de l'obstacle, assez loin de S; pour T = 1,1, on observait, au contraire et conformément à la théorie, la présence d'harmoniques linéaires de période T/2, T/3 dont l'amplitude est voisine de celle du fondamental.

En résumé, notre théorie linéaire semble convenir, pour h, h_0 et l donnés, à des houles courtes et peu cambrées; pour des houles longues, il faut prendre en compte des effets non linéaires. On trouvera dans ([7]) une ébauche de la théorie correspondante. En pratique, si l'on se contente de l'ordre de grandeur, on pourra utiliser une formule approchée.

De nouvelles recherches tant théoriques qu'expérimentales, sont nécessaires pour préciser les limites de validité des diverses théories en présence.

([1]) K. TAKANO, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1768.
([2]) H. JEFFREYS, *Wave Report*, n° 3, 1944, Minist. de Supply., G. B.
([3]) J. VALEMBOIS, *Proc. Minnesota Inter. Hydraul. Convention*, Minnesota, 1953, p. 193-199.
([4]) H. LAMB, *Hydrodynamics*, 6e éd., Dover, p. 262-263.
([5]) W. R. DEAN, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 41, 1945, p. 231-238.
([6]) P. JOLAS, *Passage de la houle sur un seuil.* A paraître dans les *Mémoires et Travaux de la S. H. F.*
([7]) K. TAKANO, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 622.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le mouvement lent d'un fluide visqueux conducteur entre deux plans parallèles.* Note de M. **John Carstoiu**, présentée par M. Henri Villat.

1. Envisageons un fluide visqueux conducteur formant une couche disposée entre les deux plans fixes parallèles $z = \pm L$ et au repos à l'instant $t = 0$. Supposons qu'on applique à cet instant une force constante k à l'unité de masse du fluide dans le sens de l'axe Ox et un champ magnétique uniforme H_0 perpendiculaire aux parois. Le fluide prend un mouvement parallèle à Ox de vitesse $u(z, t)$. Due à la présence du champ magnétique, une force pondéromotrice $-\mu_e^2 H_0^2 \sigma u$ (μ_e et σ étant la perméabilité et la conductivité du fluide) prend naissance et qui s'oppose au mouvement; il y paraîtra aussi une composante H_x du champ, due au mouvement, mais celle-ci n'intervient pas dans nos calculs et son évaluation sera laissée de côté; *voir* à ce sujet l'excellente brochure de M. T. G. Cowling sur *Magnetohydrodynamics* [1]. Nous admettrons que le gradient de la pression $-\partial p/\partial x$ soit zéro ou une constante P. En négligeant le champ électrique, on aura pour déterminer u, l'équation

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k - \alpha^2 u + \nu \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \tag{1}$$

où k peut éventuellement comprendre P/ρ, ρ et ν désignent la densité (supposée constante) et le coefficient de viscosité cinématique du fluide et $\alpha^2 = \mu_e^2 H_0^2 \sigma/\rho$.

Les conditions aux limites à satisfaire sont :

$$u(z, t) = 0 \quad \text{pour} \quad z = \pm L \quad (t \geqq 0); \tag{2}$$

$$u(z, t) = 0 \quad \text{pour} \quad t = 0 \quad (-L \leqq z \leqq L). \tag{3}$$

2. On trouvera une discussion complète du problème, dans le cas du régime permanent, dans l'opuscule cité de M. Cowling. Comme on le sait, le cas du régime non permanent d'un fluide non conducteur a fait l'objet d'importantes recherches de Boussinesq, MM. Maurice Roy, Henri Villat, et autres; nous renvoyons pour les détails aux *Leçons sur l'Hydrodynamique* de M. Villat [2]. Voyons comment on peut résoudre le problème présent. L'équation (1) se ramène immédiatement à l'équation de la chaleur, en y posant

$$u = u_1 e^{-\alpha^2 t} + \frac{k}{\alpha^2}. \tag{4}$$

Mais, on peut l'étudier directement en utilisant le calcul symbolique. Posons

$$U(z, p) \subset u(z, t), \tag{5}$$

On aura

(6) $$\frac{d^2U}{dz^2} - \frac{p+\alpha^2}{\nu}U = -\frac{k}{\nu},$$

dont la solution correspondant aux conditions aux limites (2) et (3) est la suivante :

(7) $$U(z, p) = -\frac{k}{p+\alpha^2}\left[\frac{\operatorname{ch}\left(z\sqrt{\frac{p+\alpha^2}{\nu}}\right)}{\operatorname{ch}\left(L\sqrt{\frac{p+\alpha^2}{\nu}}\right)} - 1\right].$$

Pour revenir à la fonction $u(z, t)$, on utilise la correspondance connue ([3]) suivante :

(8) $$\frac{\operatorname{ch}\rho\sqrt{p}}{\operatorname{ch}\sqrt{p}} \subset \int_1^{\rho}\theta_1\left(\frac{u}{2}, t\right)du + 1, \qquad (-1 \leqq \rho \leqq 1),$$

où θ_1 est la fonction de Jacobi définie par

(9) $$\theta_1(\rho, x) = 2\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n e^{-\pi^2 x\left(n+\frac{1}{2}\right)^2}\sin\pi(2n+1)\rho.$$

Comme, en général, la correspondance

$$f(t) \supset \Phi(p)$$

entraîne ([4])

$$f(at) \supset \Phi\left(\frac{p}{a}\right), \qquad \int_0^t e^{a\tau}f(\tau)\,d\tau \supset \frac{1}{p-a}\Phi(p-a),$$

il vient aussitôt

(10) $$u(z, t) = -k\int_0^t e^{-\alpha^2\tau}d\tau\int_1^{\frac{z}{L}}\theta_1\left(\frac{\xi}{2}, \frac{\nu\tau}{L^2}\right)d\xi \qquad (-L \leqq z \leqq L),$$

qui est la solution cherchée.

Il suit de là que pour de grandes valeurs de t, $u(z, t)$ se réduit à

(11) $$\lim_{t\to\infty} u(z, t) = \frac{k}{\alpha^2}\left[1 - \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{\alpha z}{\sqrt{\nu}}\right)}{\operatorname{ch}\left(\frac{\alpha L}{\sqrt{\nu}}\right)}\right].$$

A la limite, le mouvement devient *permanent*; ce qui est évident en se reportant à l'équation (7) où l'on doit faire $p \to 0$. On retrouve ainsi la formule donnée dans le travail de M. Cowling ([5]).

(1) *Interscience Tracts on Physics and Astronomy*, No. 4, Interscience Publishers New York and London, 1957, p. 13-19.
(2) Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1929, *voir* p. 115-132.
(3) G. Dœtsch, *Tabbellen zur Laplace-Transformation und Anleitung zum Gebrauch*, Springer-Verlag, Berlin and Gottingen, 1947, p. 119.
(4) N. W. Mc Lachlan et P. Humbert, *Mémor. Sc. Math.*, 100, 2e éd., 1950, p. 11.
(5) *Loc. cit.* (1), p. 13.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Élasticité des argiles non saturées. Essais de chargement de plaques circulaires rigides.* Note (*) de M. **Gerhard Scheuch**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons relaté certaines expériences sur éprouvettes étudiant le comportement élastique des argiles non saturées. Dans une deuxième série d'essais, nous avons examiné le tassement de plaques circulaires rigides reposant sur une argile non saturée afin de comparer ces résultats à ceux de la théorie de l'Élasticité.

Le sol se trouvait dans une cuve de 1 m de longueur, 0,70 m de largeur et 0,50 m de hauteur. Les caractéristiques du sol étaient les suivantes :

Limite de liquidité.....	LL = 99	Densité sèche.........	$\gamma_d = 1,33$
Limite de plasticité.....	LP = 28	Degré de saturation ...	S = 63 %
Teneur en eau........	w = 24 %		

Les plaques qui avaient des diamètres entre 0,6 et 20 cm ont été enfoncées dans le sol à une vitesse constante d'environ 1 mm/mn. Les tassements furent mesurés à l'aide de trois comparateurs. Les contraintes verticales moyennes appliquées (4 kg/cm²) étaient inférieures à la moitié des contraintes de rupture.

Résultats. — On constate une linéarité remarquable à 2 ou 3 % près entre le tassement w et la contrainte moyenne p, pour tous les diamètres de plaques utilisés.

Une linéarité à 5 % près existe entre le tassement w et les diamètres de plaques, si celles-ci ont un diamètre supérieur à 2 cm.

La réversibilité (rapport entre le tassement réversible et le tassement total) est bonne puisqu'elle est de l'ordre de 95 %. Cependant, dans les déchargements, les tassements ne sont plus proportionnels aux contraintes. Il existe un tassement différé de 3 % et un tassement irréversible de 2 %.

La relation entre le tassement w, la contrainte p et le rayon de plaque r est du même type que celle obtenue par la théorie de l'Élasticité :

$w = (\pi/2)(pr/E)(1 - \eta^2)$;

p, contrainte normale moyenne;

r, rayon de la plaque circulaire rigide;

E, module d'élasticité du sol;

η, coefficient de Poisson.

Si nous appliquons cette formule avec $\eta = 0,13$, nous obtenons un module d'élasticité de 716 kg/cm². Mais, si nous comparons cette valeur avec le module obtenu en compression monoaxiale ([1]), nous trouvons que le module dans l'essai de plaque est plus grand que celui de la compression monoaxiale (valeur double à partir de l'essai de plaque).

La vitesse d'enfoncement joue un faible rôle. Si elle passe de 1 à 0,05 mm/mn, le module d'élasticité varie de 716 à 658 kg/cm².

Pour les plaques inférieures à 2 cm de diamètre, le tassement n'est plus proportionnel au diamètre comme Kögler-Scheidig [2] l'ont déjà indiqué pour les sables.

D'autres essais ont été effectués avec une argile ayant un degré de saturation de S = 85 %. On observe une bonne linéarité entre le tassement w et la contrainte normale moyenne p, mais seulement jusqu'à 2 kg/cm². Par contre, la linéarité entre le tassement et le diamètre de plaque est d'autant moins visible que le degré de saturation est plus fort.

La réversibilité est moins bonne, et de l'ordre de 93 % pour la plaque de 15 cm de diamètre, moins encore pour les plaques aux diamètres inférieurs à 15 cm.

Les modules d'élasticité déterminés à partir de ces essais sont 4 à 5 fois plus grands que ceux obtenus en compression monoaxiale.

Conclusion. — Pour les plaques de plus de 2 cm de diamètre, l'argile non saturée que nous avons étudiée a un comportement élastique très satisfaisant.

Cependant, le module d'élasticité déterminé à partir d'un essai de plaque diffère de celui déterminé en compression monoaxiale.

L'augmentation du degré de saturation en eau semble diminuer les qualités élastiques de l'argile non saturée.

(*) Séance du 28 septembre 1959.
(1) G. Scheuch, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1031.
(2) Kögler-Scheidig, *Baugrund und Bauwerk*, Wilhelm Ernst und Sohn, Berlin, 1948.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

DIÉLECTRIQUES. — *Possibilité de liquides à grande constante diélectrique et de faible conductivité.* Note (*) de M. **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

Les liquides polaires sont beaucoup moins ionisés que les semi-conducteurs solides, bien que leur énergie de dissociation soit comparable. L'auteur l'explique par la diminution d'entropie due à l'orientation moléculaire par le champ électrique des ions, et conclut que la conductibilité des liquides polaires purs doit être très faible.

Les liquides fortement polaires (eau, acétone, nitrobenzène) sont beaucoup plus conducteurs que les liquides non polaires comme les hydrocarbures. Néanmoins, sauf dans le cas de l'eau, la conductibilité à l'état pur est restée inconnue, et les valeurs généralement citées sont beaucoup trop fortes, et résultent d'impuretés électrolytiques [1]. Il est donc intéressant d'examiner si la théorie prévoit la coexistence d'une grande constante diélectrique et d'une grande résistivité dans de tels liquides.

Le phénomène le plus proche de l'ionisation spontanée des liquides polaires est la conductibilité électronique des solides semi-conducteurs. Elle provient d'électrons faiblement liés à des atomes interstitiels ou autres défauts, la petitesse de l'énergie de liaison W (quelques dixièmes d'électron-volt) étant attribuée à la constante diélectrique ε du solide. Dans les liquides polaires à grand ε, l'énergie interne de dissociation U de la molécule en ions est du même ordre : 0,59 eV pour l'eau à 25° C, nombre déduit de la chaleur de neutralisation d'un monoacide, 13 600 cal/mole. Pourtant, bien que W soit comparable, l'ionisation de l'eau est infiniment plus petite que celle d'un semi-conducteur électronique solide, compte tenu des densités d'états liés ionisables et d'états libres ionisés. Un facteur important s'oppose à l'ionisation de l'eau, et sa connaissance peut être un guide dans le cas d'autres liquides polaires. Pour le trouver, rappelons d'abord un raisonnement donnant le taux d'ionisation d'un semi-conducteur solide.

L'entropie de 1 cm^3 d'un gaz d'électrons très dilué est

$$S = kn \operatorname{Log}\left[2\, e^{\frac{5}{2}} \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{1}{n}\right],$$

n étant le nombre d'électrons par centimètre cube, m leur masse, e leur charge. S'il y a N états liés par centimètre cube, dans un solide, l'augmentation d'entropie qui résulte de l'ionisation de n de ces états est $kn[\operatorname{Log}(N/n) + 1]$ si $n \ll N$.

L'augmentation totale d'entropie résultant de l'ionisation est donc connue. L'augmentation d'énergie interne U est $n[W + (3/2)\,kT]$ et l'on trouve n en écrivant que l'énergie utilisable A est minimale $dA/dn = 0$, ce

qui donne

$$n = N^{\frac{1}{2}} \left[2 \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{W}{2kT}},$$

formule identique à un résultat connu.

Dans le cas d'un liquide comme l'eau, l'apparition des ions H^+ et OH^- donne une augmentation d'entropie plus grande que celle des électrons, la masse étant bien supérieure; en revanche, la disparition des molécules d'eau ionisées n'entraîne aucune augmentation de désordre comme l'ionisation d'atomes dans un solide, au contraire. En outre, il est certain que les ions orientent ou même « fixent » des molécules d'eau. L'apparition des ions, au lieu d'augmenter en tous points l'entropie, la diminue dans le liquide puisqu'il y a accroissement de l'ordre. C'est la raison de la faible ionisation de l'eau.

Essayons de préciser cette idée. Quand un diélectrique reçoit une énergie utilisable électrostatique A, son entropie augmente algébriquement de $(A/\varepsilon)(d\varepsilon/dT)$. Pour l'eau $(1/\varepsilon)(d\varepsilon/dT) = -5{,}2.10^{-3}$ à 25° C. Si donc un ion de rayon r_0 et de charge e est plongé dans l'eau, l'entropie diminue de $(e^2/\varepsilon r_0)(1/\varepsilon)\,|d\varepsilon/dT|$. Pour un ion-gramme, avec $r_0 = 10^{-8}$ cm, il vient 22,5 cal/deg. Il est raisonnable de prendre ce rayon pour H^+, qui est lui-même sans dimensions, mais qui ne peut s'approcher plus près du centre de l'atome O de H_2O. Pour OH^-, le rayon est un peu plus grand, mais, en revanche, le champ à courte distance est plus fort, puisque O possède une charge $-2e$. La disparition d'entropie due au champ des ions est donc d'environ 45 cal/deg. Il faut y ajouter celle de la molécule d'eau dissociée (16,7), soit au total 61,7 cal/deg.

L'apparition des ions entraîne au contraire une augmentation d'entropie. On peut admettre que la contribution entropique des mouvements de la molécule change peu quand elle se dissocie; l'augmentation cherchée est celle due aux mouvements de translation des ions. Dans ces mouvements, les ions n'entraînent pas de molécule d'eau, dans la mesure où la formule $(e^2/\varepsilon r_0)(1/\varepsilon)(d\varepsilon/dT)$ est valable, car cette formule n'implique qu'une orientation et une polarisation des molécules, leurs mouvements de translation n'étant pas influencés par le champ. Enfin, si l'on assimile les ions à deux gaz de masses moléculaires 1 et 17, une formule analogue à celle indiquée pour les électrons donne, par molécule à 25° C et sous 1 atm, $2 \times 26 + 6{,}86(\log 1 + \log 17) = 60{,}4$ cal/deg. Si l'on prend comme état de référence 1 mole/l, il faut déduire $2R \operatorname{Log} 24{,}5 = 12{,}8$ cal/deg, 24,5 étant le volume moléculaire à 25° C et 1 atm. Il reste une augmentation de 47,6 cal/deg. La variation d'entropie dans la dissociation de l'eau, si la concentration des ions est 1 mole/l, est donc $47{,}6 - 61{,}7 = -14{,}1$; elle est *négative*, ce qui est impossible dans un semi-conducteur solide. La variation d'énergie étant par ailleurs de —13 600 cal, on en tire la constante d'équilibre : $\operatorname{Log} K = -(14{,}1/R) - (13\,600/RT)$ et $\log K = -13$. La

concordance est inespérée, vu les nombreuses incertitudes d'un tel calcul; elle prouve néanmoins que la faible ionisation de l'eau est due essentiellement à la réduction du désordre par orientation électrostatique des molécules, phénomène absent dans les solides.

Il est intéressant de revenir sur l'énergie interne d'ionisation U. Dans un semi-conducteur solide, $U \sim e^2/\varepsilon r_0$, r_0 « rayon » de l'atome interstitiel. Pour l'eau, il ne peut en être de même. Comme $d\varepsilon/dT < 0$, U devrait croître avec T, contrairement à l'expérience. D'ailleurs, $e^2/\varepsilon r_0$ représente une énergie *utilisable* A, l'énergie *interne* de dissociation sera donnée par $U = A - T(dA/dT)$ ou $U = (e^2/\varepsilon r_0)[1 + (T/\varepsilon).(d\varepsilon/dT)]$. Dans un solide, $(T/\varepsilon)(d\varepsilon/dT)$ est négligeable, et la distinction sans importance, mais dans tous les liquides fortement polaires $1 + (T/\varepsilon).(d\varepsilon/dT) < 0$, ce qui conduirait à $U < 0$, résultat faux pour l'eau (mais vrai pour certains électrolytes en solution aqueuse). Cela montre que le « rayon » de la molécule dissociable, au lieu d'être grand comme celui de l'atome interstitiel d'un solide (~ 10 Å), est assez petit pour qu'au début de la séparation ε ne joue pas. La chose est naturelle : la constante de Rydberg est divisée par ε^2, mais multipliée par 1836; la distance H^+OH^- serait, dans l'état fondamental, si faible que, contrairement à l'hypothèse, ε ne pourrait plus jouer. L'énergie utilisable de séparation est plutôt de la forme $U_0 + (2e^2/\varepsilon r_0)$; U_0 étant le travail de séparation, électrostatique ou autre, tant que ε ne joue pas et $2e^2/\varepsilon r_0$ l'énergie intéressant le diélectrique. (L'énergie électrostatique intéressant le diélectrique avant la dissociation est négligeable)

$$U = U_0 + \frac{2e^2}{\varepsilon r_0}\left(1 + \frac{T}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dT}\right), \qquad \frac{dU}{dT} = -\frac{2e^2}{r_0}T\frac{d^2\frac{1}{\varepsilon}}{dT^2};$$

comme $[d^2(1/\varepsilon)]/dT^2 > 0$, on a bien $dU/dT < 0$. $[d^2(1/\varepsilon)]/dT^2 = 2,1.10^{-7}$; avec $r_0 = 1$ Å, il vient -42 cal/deg ce qui concorde bien avec l'expérience.

Dans un autre liquide polaire, où ε serait plus petit que dans l'eau, K sera bien plus faible :

a. ε plus petit augmente l'énergie d'ionisation;

b. dans beaucoup de liquides à grand ε, $(1/\varepsilon).(d\varepsilon/dT)$ a une valeur voisine de -5.10^{-3}; la diminution d'entropie due au champ varie comme l'inverse de ε.

Il n'y a pas lieu de conclure, cependant, à une variation régulière de la dissociation avec ε, quand on passe d'un liquide à un autre. L'énergie contient le terme U_0, indépendant de ε, et prépondérant. Ce terme n'est pas purement électrostatique, il reflète les propriétés de la molécule et la « mobilité » de l'hydrogène. Il permet de comprendre pourquoi la conductibilité ne croît pas régulièrement avec ε, comme semblent l'indiquer certaines expériences.

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) N. Félici, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 654.

ÉLECTRONIQUE. — *Réalisation d'un fréquencemètre Hautes Fréquences*
Note (*) de M. **Harald Hahn**, présentée par M. Louis de Broglie.

Description de la réalisation d'un étalon de fréquence, qui associé à un système discriminateur permet la mesure absolue d'une faible fluctuation de fréquence dans la gamme 29,625-29,635 MHz; la fréquence instantanée correspondante est déterminée à 7.10^{-7} près. La largeur de la plage de discrimination est de 300 Hz avec une pente de 53 mV/Hz au voisinage du zéro.

1. Bloc diagramme de l'ensemble (*fig.* 1). — *a. Système discriminateur.* — La fréquence inconnue f_X est hétérodynée au voisinage de $f_0 = 455$ kHz avec une fréquence de référence f_R et ce battement passe

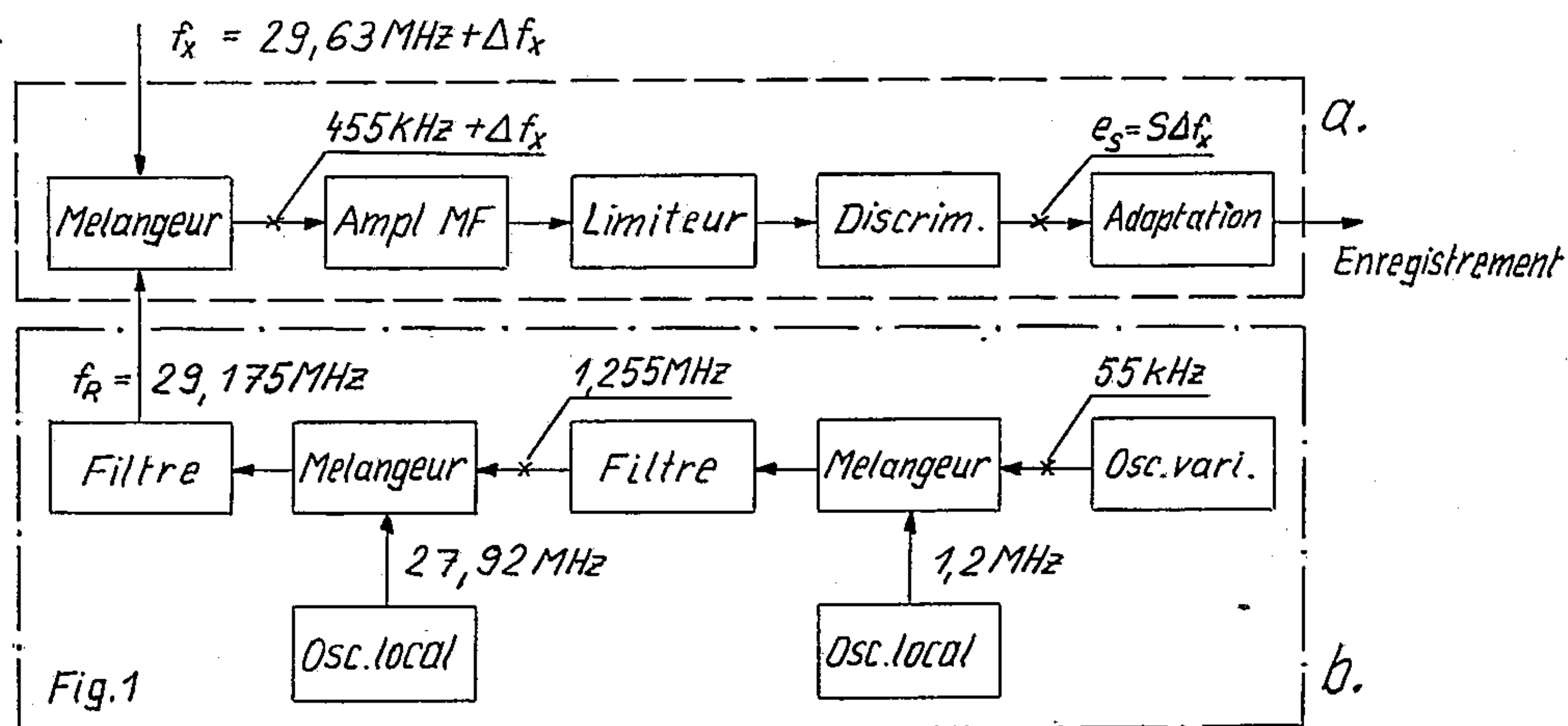


Fig. 1. — Bloc diagramme du fréquencemètre.
a. Système discriminateur;
b. Fréquence de référence.

dans un amplificateur M. F. très sélectif accordé sur 455 kHz. Le discriminateur choisi reste sensible à la modulation d'amplitude et, pour cette raison est précédé d'un étage limiteur. Il délivre à sa sortie, une tension continue pour tout écart de fréquence par rapport à 455 kHz, donc pour tout glissement de f_X par rapport à $f_R + 455$ kHz. Cette tension de sortie est filtrée de toutes ondulations parasites et attaque une lampe à cathode asservie; on adapte ainsi les impédances pour faciliter l'enregistrement.

b. La fréquence de référence f_R. — La plage de fonctionnement du discriminateur n'est que de 300 Hz et comme il peut y avoir initialement dans la connaissance de la fréquence f_X une incertitude supérieure à cet écart, il est nécessaire de disposer d'une fréquence de référence ajustable. L'expérience nous a montré qu'il était suffisant de pouvoir varier f_R de $\pm$ 5 kHz.

2. L'étalon de fréquence. — Pour obtenir une fréquence ajustable aussi stable que possible, nous avons procédé par double changement de fréquence avec battement additif. L'utilisation de ce procédé permettait

par un choix judicieux des fréquences locales et par la réalisation de circuits à Q élevés, d'obtenir un filtrage convenable pour les battements indésirables. Ainsi nous avons été conduit à choisir les fréquences de 27,92 et 1,2 MHz pour les oscillateurs locaux.

La stabilité de l'ensemble dépend de plusieurs facteurs :

a. Oscillateur B. F. — Ce générateur variable est du type Clapp-Vackar [1] avec contrôle automatique de volume et fonctionne à 55 ± 5 kHz. La surtension de la self du circuit oscillant atteint 500 grâce à un bobinage en fil toronné sur pot ferroxcube. Après 1 h de mise en route, sa dérive est inférieure à 4 Hz/h.

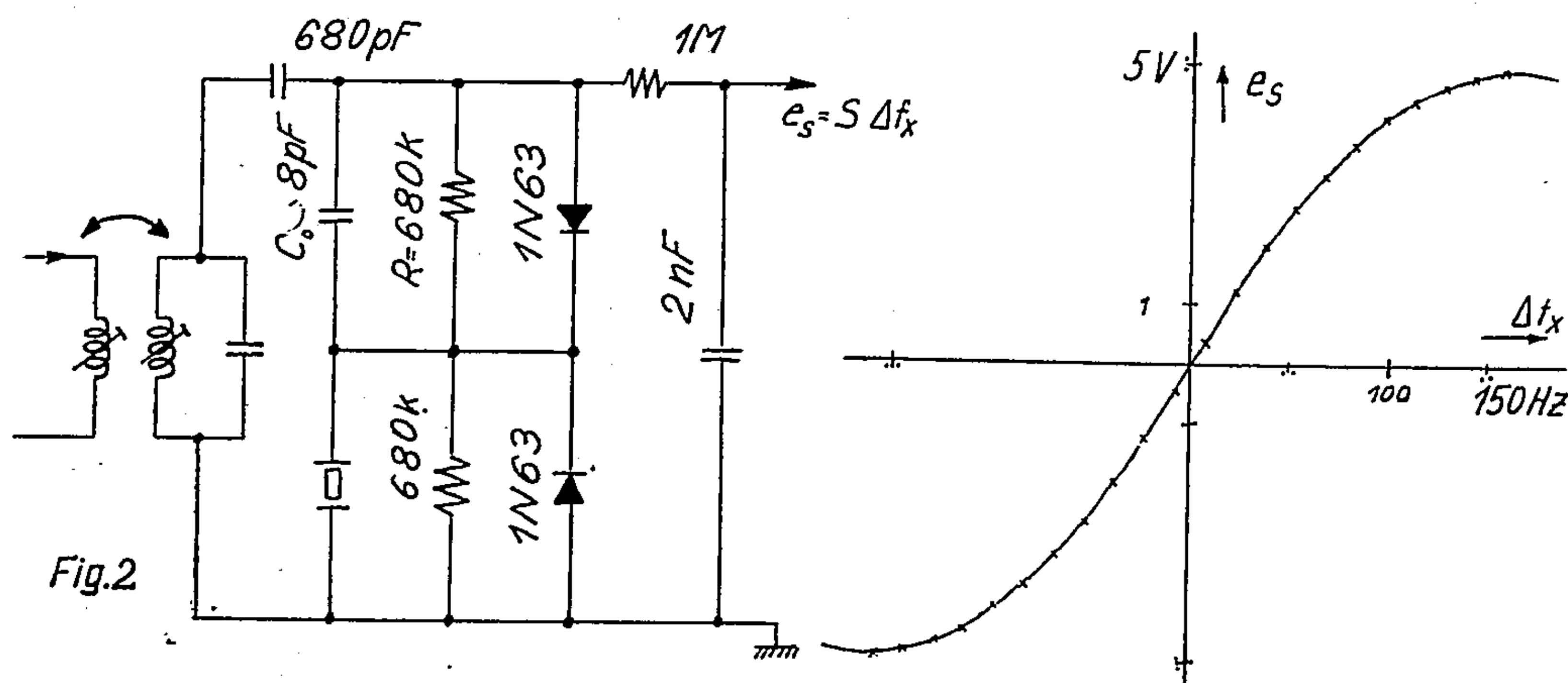


Fig. 2. — Le discriminateur de fréquence et sa caractéristique.

b. Oscillateur local à 27,92 MHz. — Sa stabilité en fréquence pour un fonctionnement correct est critique. C'est un montage Clapp-Gouriet [1] à quartz et sa dérive mesurée par comparaison avec une horloge à quartz à l'aide d'un compteur est inférieure à 5.10^{-7} par heure soit 15 Hz.

c. L'oscillateur local à 1,2 MHz est à quartz mais ne joue pas un rôle important et ne requiert pas les mêmes soins. C'est un montage Butler modifié [2].

Les changements de fréquence sont effectués avec des pentagrilles 6BE6 montées en excitation séparée pour obtenir un meilleur découplage et le minimum d'intermodulation.

3. Le système discriminateur. — Après essais, nous avons adopté le système à quartz [3] représenté sur la figure 2. Ce système très stable a en revanche, une plage de discrimination très étroite qui est pratiquement limitée par la distance des résonances série et parallèle du quartz incorporé; elle est ici de $\Delta f = 300$ Hz. Nous avons choisi la fréquence de 455 kHz pour fréquence de repos, car ce choix permettait d'obtenir une sensibilité suffisante : 53 mV/Hz; le calcul montre que celle-ci est donnée par

$$S = \frac{4X_0E}{\Delta f R_t} \frac{1}{1 + \frac{r_1}{R_t} + \frac{r_2}{R_t}} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{r_2}{X_0}\right)^2}},$$

avec

$$X_0 = \frac{1}{\omega_0 C_0}; \qquad r_1 = 3\frac{X_0^2}{R}; \qquad r_2 = 4R_1\left(1 + \frac{3X_0^2}{4R_1 R}\right);$$

C_0, capacité statique du quartz ($\simeq$ 8 pF);
R_1, résistance série du quartz ($\simeq$ 10 k);
E, tension de crête de sortie à vide, ici $20\sqrt{2}$V;
R_i, résistance interne de la source ($\simeq$ 150k).

Nous avons incorporé un dispositif limiteur à deux étages permettant un fonctionnement correct pour les amplitudes comprises entre 20 µV et 2 V à l'entrée de l'amplificateur M. F. Ces deux organes grâce à leur forte sélectivité filtrent les dernières traces des battements parasites.

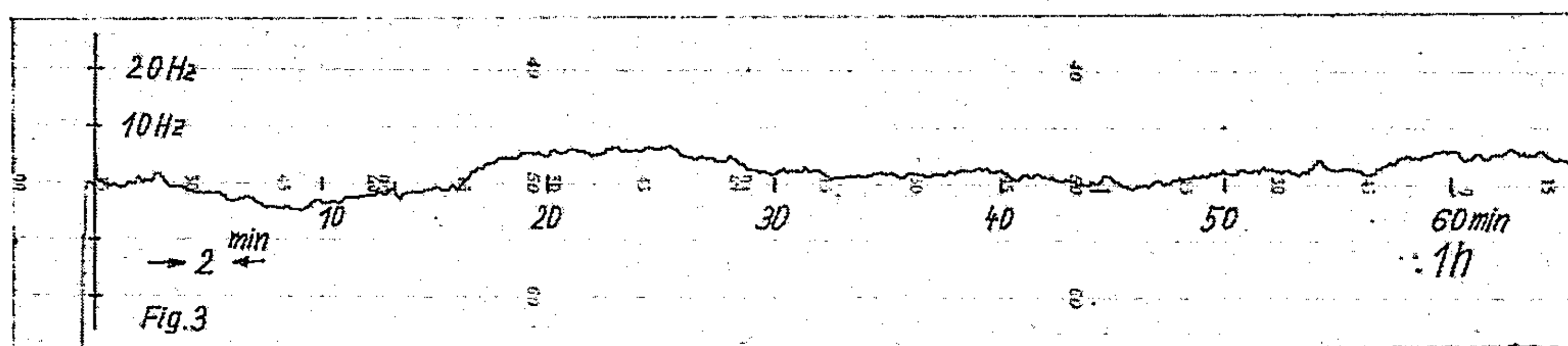


Fig. 3. — Dérive de l'appareil sur 1 h.

4. Résultats. — Nous avons éprouvé l'ensemble de cet appareillage en l'excitant par un oscillateur Clapp-Gouriet avec CAV très stable, oscillant sur la fréquence $f_T = 29{,}63$ MHz, sa dérive horaire étant inférieure à 5.10^{-7}.

La tension continue de sortie enregistrée (*fig.* 3) par un potentiomètre électronique montre qu'après 1 h de chauffage la dérive est inférieure à $\pm$ 6 Hz soit une stabilité de 2.10^{-7} relative à f_T. Ainsi la stabilité absolue est dans l'hypothèse la plus défavorable, de 7.10^{-7} en remarquant toutefois qu'aucun des oscillateurs à quartz employés ici ne comporte de stabilisation en température.

Le niveau de bruit est de 10 mV crête à crête (avec une raie de ronflement importante à 50 Hz et facilement filtrable), ce qui correspond à une sensibilité de 0,2 Hz.

Nous décrirons dans une publication ultérieure, la mise en œuvre de cet appareil pour la mesure de la stabilité du champ magnétique pilote d'un auto-oscillateur du type Maser [4].

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) J. K. Clapp, *Proc. Inst. Radio Engrs*, août 1954, p. 1295-1300.
(2) J. P. Buchanan, *W. A. D. C. Techn. Rep.*, 54-248, p. 258.
(3) P. Vigoureux et G. F. Booth, *Quartz vibrators and their applications*, 1950, p. 239-240.
(4) C. Fric, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 80.

(*Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité de la Sorbonne B. P. nº 9. Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Influence de la température sur les courants prédisruptifs dans les gaz comprimés.* Note de M. **André Boulloud**, transmise par M. Louis Néel.

Mise en évidence, par l'expérience, de l'accroissement rapide avec la température de l'intensité des courants prédisruptifs entre plateaux parallèles dans l'air comprimé.

Dans les gaz comprimés sous des pressions de quelques dizaines d'atmosphères, on observe entre plateaux métalliques parallèles des courants prédisruptifs dont l'intensité est de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-7} A/cm^2, pour des champs électriques appliqués de l'ordre de 10^5 à 10^6 V/cm (1). Les expériences décrites ci-dessous ont pour but la mise en évidence de l'influence de la température sur ces courants.

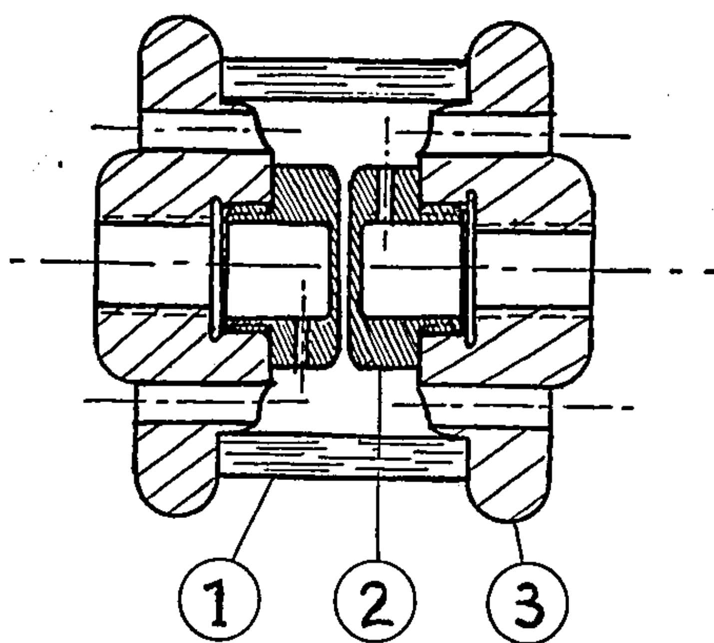


Fig. 1. — Montage des électrodes.
1, anneau de quartz; 2, électrodes (acier inoxydable); 3, supports (duralumin).

Les électrodes d'acier inoxydable, à bord arrondi, de 20 mm de diamètre utile et creuses pour réduire leur inertie thermique, étaient vissées sur des supports en duralumin. Un ressort maintenait ces derniers appliqués contre les faces terminales soigneusement dressées d'un anneau de quartz, de 30 mm de hauteur environ, entourant les électrodes et destiné à définir leur écartement (*fig.* 1). De nombreux orifices percés dans les supports permettaient la libre circulation à l'intérieur de l'anneau du gaz contenu dans l'enceinte d'essais. Nous avons opéré dans l'air, desséché avant les mesures par séjour d'une nuit dans l'enceinte en présence de gel de silice.

Les variations de température étaient produites à l'aide d'un serpentin de cuivre enroulé le long de la paroi intérieure de l'enceinte. Pour le chauffage, il était parcouru par de l'eau chauffée dans un ballon et circulant en circuit fermé grâce à une petite pompe; pour le refroidissement, par l'eau du robinet. En ne chauffant pas directement les électrodes elles-mêmes, on évitait une diminution locale de la densité de l'air dans l'espace

compris entre elles et par suite une éventuelle augmentation de l'ionisation dans le gaz.

L'intensité des courants était mesurée par une méthode électrométrique (chute ohmique sur de fortes résistances) et les températures grâce à deux thermistances préalablement étalonnées, l'une occupant dans l'enceinte une position aussi dégagée que possible, l'autre logée dans la cavité de l'électrode basse tension.

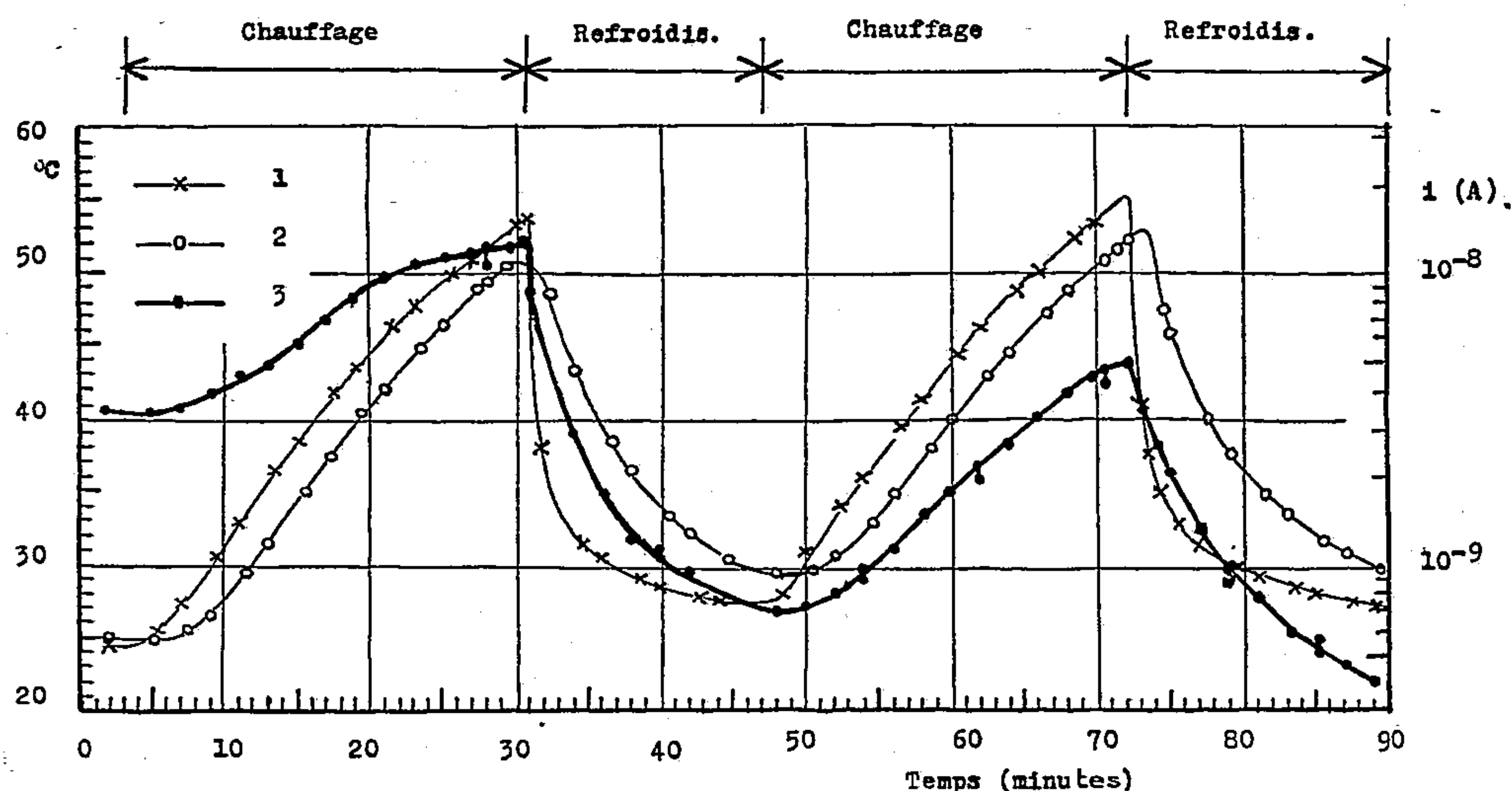


Fig. 2. — Variation des courants prédisruptifs et de la température en fonction du temps.
1, température dans l'enceinte; 2, température dans la cavité de l'électrode basse tension; 3, intensité du courant prédisruptif.
Surpression de l'air : 44,7 kg/cm² à 25° C,
écartement des électrodes : 0,5 mm, H. T. appliquée : 34 kV.

Après « formation » des électrodes par application de la haute tension et par passage volontaire d'étincelles, on relevait la caractéristique courant-tension des courants prédisruptifs à la température ambiante, puis, en maintenant constante la haute tension appliquée et sans toucher au gaz, on suivait l'évolution des températures et de l'intensité des courants prédisruptifs en fonction du temps au cours de réchauffements et de refroidissements alternés. Les expériences ayant pour but la démonstration qualitative de l'influence de la température, on n'attendait pas que l'équilibre thermique fût réalisé pour passer du chauffage au refroidissement et inversement, ceci afin de réduire autant que possible l'effet parasite de la dérive spontanée du courant.

Les résultats des mesures, dont la figure 2 reproduit un exemple caractéristique, montrent systématiquement une variation simultanée et de même sens de l'intensité du courant prédisruptif et des températures relevées dans l'enceinte, à l'inertie thermique des éléments du montage près. Le coefficient de dilatation du quartz étant inférieur à celui des métaux,

une augmentation de température avait pour effet de réduire la distance entre les électrodes, donc, à tension constante, d'augmenter l'intensité du champ électrique. On a vérifié que la correction en résultant était faible et ne modifiait en aucune manière l'allure des phénomènes. On s'est également assuré que les courants parasites dus à une conductibilité éventuelle de l'anneau de quartz ou à un défaut d'isolement du circuit de mesure des thermistances étaient négligeables. Dans ces conditions, l'influence de la température sur les courants prédisruptifs, déjà soupçonnée lors d'essais antérieurs (2), se trouve clairement démontrée.

Ce phénomène nouveau ne permet cependant pas de conclusion définitive quant au mécanisme d'émission des courants. Tout au plus conduit-il à écarter leur interprétation par la formule de Fowler-Nordheim (3) (émission froide sous l'effet du seul champ électrique) qui ne laisse prévoir aucune influence détectable de la température. Dans les expériences ci-dessus, la température de la surface des électrodes n'est pas connue avec précision. Les estimations de l'énergie d'activation eW ou du travail d'extraction $e\varphi$ déduites de la variation du courant avec la température à l'aide soit de la formule

$$i = i_0 \exp - \frac{eW}{kT}$$

soit de la formule de Schottky (4)

$$i = AST^2 \exp \frac{-e(\varphi - \sqrt{eE})}{kT}$$

(i, intensité du courant émis; A, constante; S, aire de la cathode; T, température absolue; E, champ électrique; e, charge de l'électron; k, constante de Boltzmann) conduisent à des valeurs de l'ordre de 0,7 à 1 eV. De telles valeurs sont beaucoup trop faibles pour représenter le travail d'extraction d'un métal propre. Elles ne sont pas absurdes pour une surface complexe où interviennent à la fois les gaz adsorbés, l'oxydation, les impuretés et les poussières.

(1) A. BOULLOUD, *Thèse*, Masson, Paris, 1953.
(2) A. BOULLOUD, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 21 S.
(3) T. E. STERN, B. S. GOSSLING et R. H. FOWLER, *Proc. Roy. Soc.*, 124 A, 1929, p. 699.
(4) W. SCHOTTKY, *Phys. Z.*, 15, 1914, p. 872.

(*Laboratoire de Hautes Tensions, Bellevue.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Perturbation du spectre du thallium par l'argon et l'hydrogène comprimés.* Note (*) de MM. **Claus Weitkamp** et **Jean Robin**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie la perturbation du spectre d'absorption de la vapeur de thallium par l'argon et l'hydrogène, respectivement comprimés jusqu'à 1250 et 900 atm. Les raies 3 776 et 5 350 Å se déplacent vers le rouge avec l'argon et vers le bleu avec l'hydrogène. Il apparaît une bande satellite près de la raie 3 776 Å.

De nombreux travaux ont déjà été effectués sur des perturbations de spectres de métaux par des gaz étrangers, généralement à des pressions

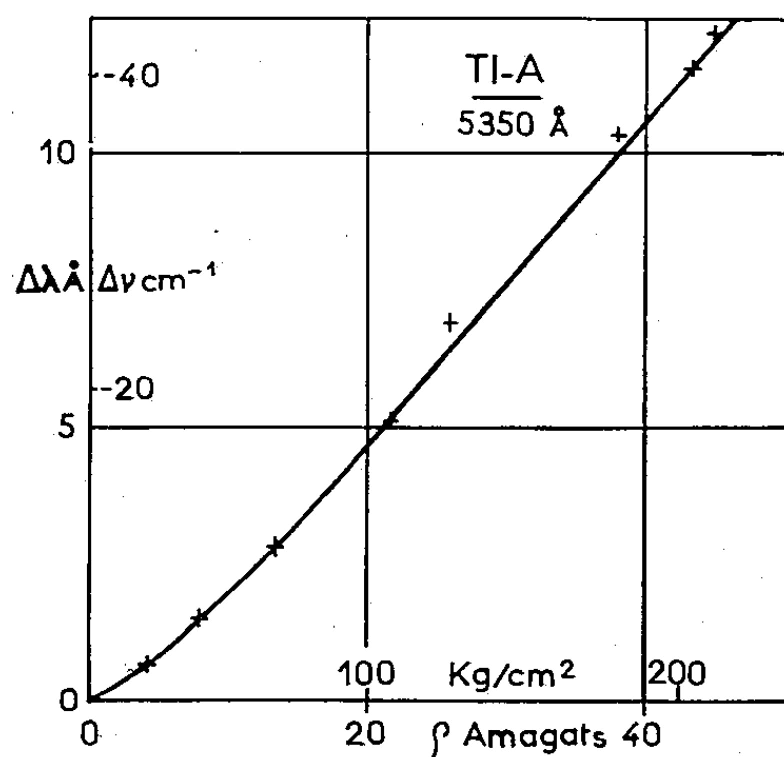


Fig. 1.

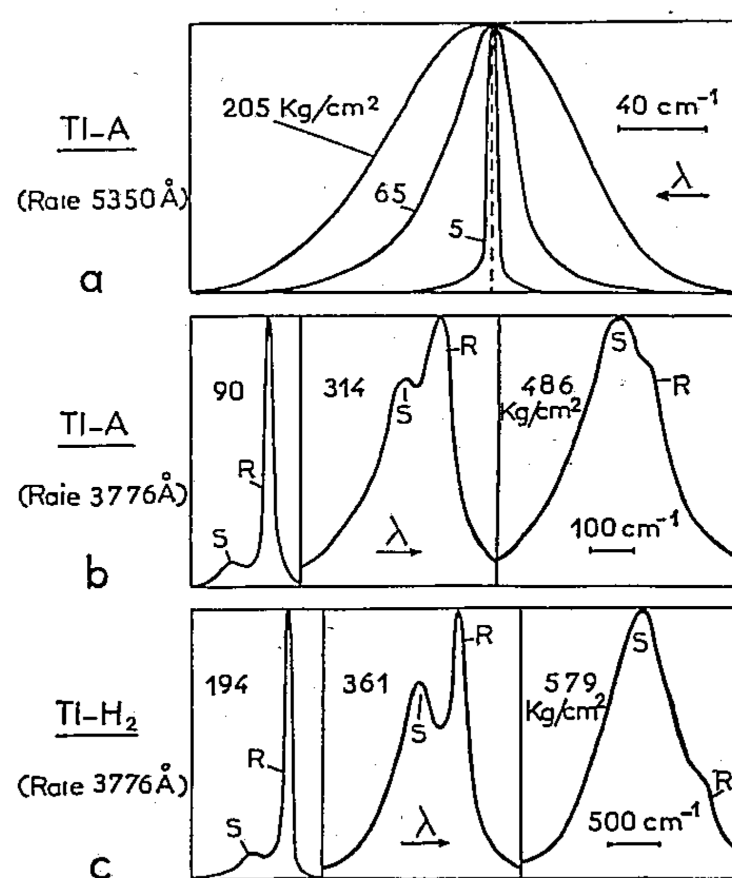


Fig. 2.

faibles mais parfois aussi, en absorption, à de très fortes pressions [*voir* par exemple ([1]), ([2]), ([3])]. Ces travaux portent le plus souvent sur les raies de la série principale des métaux alcalins ou du mercure.

La présente Note est relative à l'étude de la perturbation par A et H_2 comprimés des raies 5 350 et 3 776 Å du spectre du thallium. Pour avoir une tension de vapeur de thallium suffisante, nous avons dû opérer entre 570 et 1170° C. A de telles températures, il n'est pas possible de chauffer extérieurement la cuve devant résister aux hautes pressions. Nous avons utilisé une cuve à chauffage interne, déjà décrite ([3]), permettant d'effectuer des mesures jusqu'à 1200° C et 2 500 atm. La pression est obtenue par réchauffement du gaz préalablement refroidi ou liquéfié.

La figure 1 donne, avec l'argon comme gaz perturbateur, le déplacement en angströms et cm^{-1} du maximum de la raie 5 350 Å en fonction de la densité relative et de la pression, jusqu'à 220 kg/cm². Ce déplacement a

lieu vers les faibles fréquences. On constate une certaine courbure en-dessous de 15 amagats puis le déplacement est sensiblement linéaire en fonction de la densité relative. En moyenne : $\Delta\nu_{max} \sim 0{,}9\ cm^{-1}$/amagat.

Sur la figure 2*a*, nous avons porté quelques enregistrements microphotométriques de la raie à différentes pressions, pris avec des sensibilités différentes. Ils mettent en évidence un élargissement rapide en fonction de la pression et une asymétrie vers le rouge (sens de déplacement) qui semble, proportionnellement à la largeur de la raie, diminuer quand la pression augmente; on pourrait s'attendre à ce qu'aux plus hautes pressions la raie devienne à peu près symétrique, comme nous l'avons déjà constaté dans d'autres cas (raies de résonance ou bandes satellites) ([3]). Nous n'avons pas

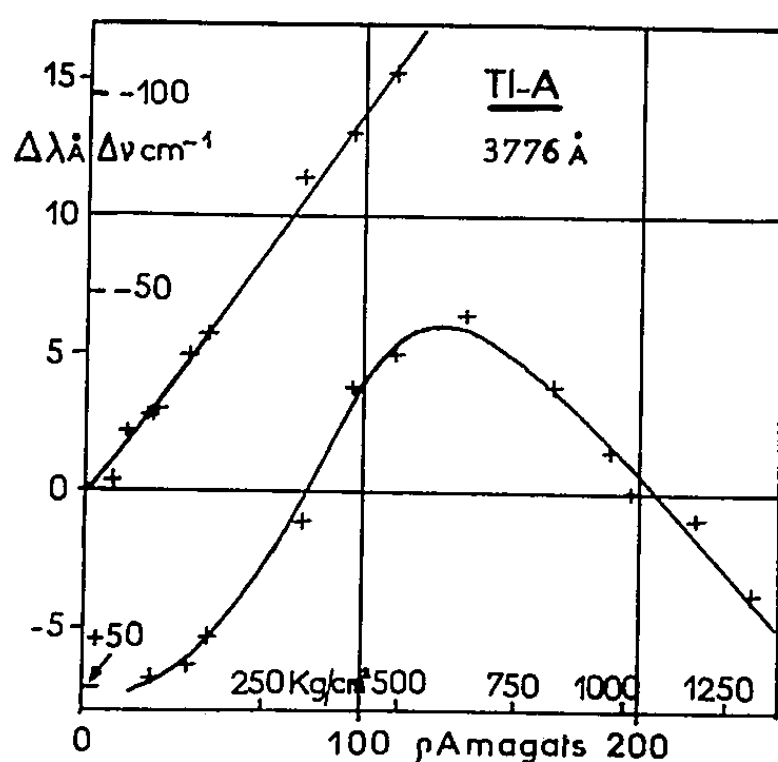


Fig. 3.

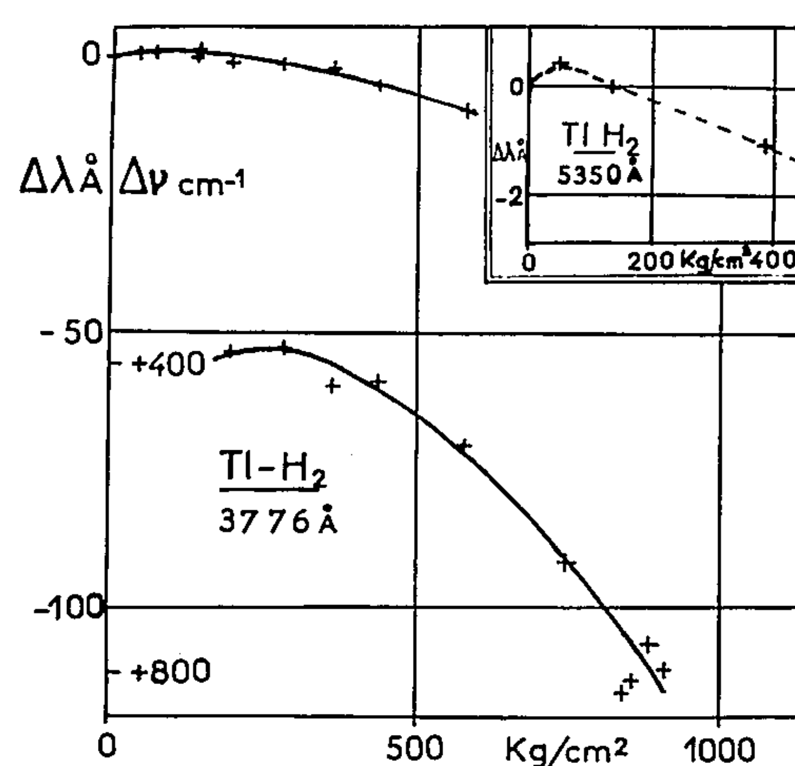


Fig. 4.

observé de bande satellite près de cette raie 5 350 Å perturbée par l'argon; ceci est d'ailleurs assez surprenant car Krefft et Rompe ([4]), sous quelques millimètres de pression d'argon avaient signalé, en fluorescence, deux bandes satellites faibles, peu résolues, vers les courtes longueurs d'onde de la raie 5 350 Å.

Sur la figure 3, nous avons porté le déplacement de la raie 3 776 Å en fonction de la densité d'argon. Ce déplacement est sensiblement linéaire et de l'ordre de $0{,}95\ cm^{-1}$/amagat. Entre 300 et 500 atm, la précision des mesures reste plus faible, car il apparaît une bande satellite vers les courtes longueurs d'onde, à environ $76\ cm^{-1}$ de la raie. L'intensité de cette bande satellite croît plus vite que celle de la raie : il y a recouvrement et au-delà de 500 kg/cm² la raie, plus faible que la bande satellite, a complètement disparu dans celle-ci (*fig.* 2 *b*). La bande satellite se déplace vers le rouge puis retourne vers le bleu, comme cela a déjà été signalé par l'un d'entre nous ([3]) dans le cas des métaux alcalins et du mercure.

Avec l'hydrogène comme gaz perturbateur, nous n'avons eu que peu de résultats concernant la raie 5 350 Å car il aurait fallu chauffer à plus de

1200° C. Nous avons porté, en haut de la figure 4, les quelques points obtenus. La précision est trop faible pour pouvoir affirmer que le maximum se déplace vraiment d'abord vers le rouge puis, au-delà de 50 atm, retourne vers le bleu. Jusqu'à 400 atm, il n'a pas été observé de bande satellite.

Pour la raie 3 776 Å il semble bien qu'il y ait un faible déplacement vers le rouge ($\sim$ 0,5 Å à 75 kg/cm^2), puis retour du maximum de la raie vers les courtes longueurs d'onde. Comme avec l'argon, il apparaît une bande satellite vers les courtes longueurs d'onde; à 250 atm elle se situe à environ 380 cm^{-1} de la raie puis se déplace rapidement vers les grandes fréquences. L'élargissement de l'ensemble raie et bande satellite est considérable, ainsi qu'on peut le constater sur les quelques enregistrements donnés figure 2 *c*.

Nous pouvons remarquer que la distance entre la raie de plus courte longueur d'onde et la bande satellite est sensiblement inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse moléculaire du gaz perturbateur (hydrogène et argon), comme cela a déjà été signalé par certains auteurs dans quelques autres cas.

Les observations faites sur les raies 3 776 et 5 350 Å du thallium ont beaucoup de ressemblance avec celles faites lors de l'étude des raies de résonance des métaux alcalins ([3]). Nous pourrions peut-être rapprocher cela du fait que la configuration électronique externe des métaux alcalins et du thallium comprend un électron non compensé (*ns* dans le cas des métaux alcalins et 6*p* dans le cas du thallium). Il serait intéressant de poursuivre des études semblables sur plusieurs éléments successifs d'une même rangée du tableau périodique, afin de pouvoir mieux comparer l'influence de la configuration électronique externe sur l'existence et le comportement des bandes satellites.

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) S. Robin et S. Robin, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 143.
(2) S. Ch'en et M. Takeo, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 20.
(3) J. Robin, *Thèse*, Paris, 1958, *J. Rech. C. N. R. S.*, juin 1959.
(4) H. Krefft et R. Rompe, *Z. Phys.*, 73, 1932, p. 681.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *L'excitation des noyaux par le moment électrique quadrupolaire du projectile.* Note (*) de M. **Mircea Micu**, transmise par M. Horia Hulubei.

Les aspects théoriques et expérimentaux du problème de l'excitation coulombienne ont été traités d'une manière détaillée dans [1]. Ici, comme dans d'autres similaires, on néglige totalement les effets dus au spin du projectile. Certains de ces effets ont été étudiés dans [2], où l'on pose le problème de l'excitation du noyau cible par le moment magnétique du projectile.

Dans ce travail nous allons évaluer la contribution du moment électrique quadrupolaire dans l'excitation coulombienne.

L'hamiltonien d'interaction que nous considérons ici, représente l'énergie d'interaction statique entre le moment quadrupolaire électrique du projectile et le champ électrique du noyau cible. En reprenant les notations de [1] (les références à cette publication seront notées ABHMW) l'hamiltonien d'interaction est

$$\mathcal{H} = 4\pi \sum_{\lambda\mu\nu} \frac{(-1)^\nu}{5(2\lambda+1)} \mathcal{D}_\nu \frac{Y_{\lambda\mu}(\theta_p, \varphi_p)}{r_p^{\lambda+1}} \mathfrak{M}_2^*(E_{\lambda,\mu}) \mathfrak{M}_1^*(E_{2,\nu}) \tag{1}$$

où

$$\begin{cases} \mathcal{D}_0 = \sqrt{\dfrac{5\pi}{9}} \left[2\dfrac{\partial^2}{\partial z_p^2} - \left(\dfrac{\partial}{\partial x_p} + i\dfrac{\partial}{\partial y_p} \right)\left(\dfrac{\partial}{\partial x_p} - i\dfrac{\partial}{\partial y_p} \right) \right], \\ \mathcal{D}_{\pm 1} = \pm\sqrt{\dfrac{10}{3}\pi} \left(\dfrac{\partial}{\partial x_p} \pm i\dfrac{\partial}{\partial y_p} \right) \dfrac{\partial}{\partial z_p}, \\ \mathcal{D}_{\pm 2} = \sqrt{\dfrac{5}{6}\pi} \left(\dfrac{\partial}{\partial x_p} \pm i\dfrac{\partial}{\partial y_p} \right)\left(\dfrac{\partial}{\partial x_p} \pm i\dfrac{\partial}{\partial y_p} \right). \end{cases} \tag{2}$$

$\mathfrak{M}_1$ représente le moment multipolaire de ABHMW pour le projectile; $\mathfrak{M}_2$ représente la même grandeur pour le noyau cible.

En approximation classique, la section efficace différentielle pour une excitation multipolaire E_λ et pour une diffusion du projectile à l'angle θ, calculée à l'aide de la théorie des perturbations (premier ordre), a l'expression suivante :

$$d\sigma_\lambda = \frac{8\pi^3}{75\hbar^2} a^2 \sin^{-4}\frac{\theta}{2} \frac{(\lambda+1)(\lambda+2)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)(2\lambda+5)} B_2(E_\lambda; I_i \to I_f) B_1(E_2; j \to j) \sum_M |S_{E_{\lambda+2},M}|^2; \tag{3}$$

I_i, I_f représentent les valeurs du spin initial et final du noyau cible; j est le spin du projectile.

B_1 et B_2 représentent respectivement la grandeur B de ABHMW pour le projectile et pour le noyau cible.

La section efficace totale est

$$(4)\qquad \sigma_\lambda = \frac{2\pi}{75}\left(\frac{1}{\hbar v}\right)^2 \frac{(\lambda+1)(\lambda+2)(2\lambda+3)(2\lambda+5)^2}{2\lambda+1} a^{-2\lambda-2} \times B_2(E\lambda;\, I_i \to I_f)\, B_1(E_2;\, j\to j)\, f_{E\lambda+2}(\xi).$$

D'après la théorie quantique, les expressions correspondantes sont

$$(3')\qquad d\sigma_\lambda = \frac{2\pi}{75}\left(\frac{1}{\hbar v_i}\right)^2 \frac{(\lambda+1)(\lambda+2)(2\lambda+3)(2\lambda+5)^2}{2\lambda+1} a^{-2\lambda-2} \times B_2(E\lambda;\, I_i \to I_f)\, B_1(E^9;\, j\to j)\, f_{E\lambda+2}(\theta, \eta_i, \xi),$$

$$(4')\qquad \sigma_\lambda = \frac{2\pi}{75}\left(\frac{1}{\hbar v_i}\right)^2 \frac{(\lambda+1)(\lambda+2)(2\lambda+3)(2\lambda+5)^2}{2\lambda+1} a^{-2\lambda-2} \times B_2(E\lambda;\, I_i \to I_f)\, B_1(E_2;\, j\to j)\, f_{E\lambda+2}(\eta_i, \xi).$$

Si Q est le moment quadrupolaire du projectile, mesuré en centimètres carrés, et E l'énergie cinétique mesurée en mégaélectrovolts, le rapport entre la section (4′) et la section (2 B 37) de ABHMW est

$$(5)\qquad 3.1\,\frac{(\lambda+1)(\lambda+2)(2\lambda+3)(2\lambda+5)^2}{2\lambda+1} \times \frac{(j+1)(2j+3)}{j(2j-1)} \frac{(1-\zeta)^2}{\left(1+\frac{A_1}{A_2}\right)^4} \frac{10^{50}}{Z_1^6 Z_2^4} Q^2 E^4 \frac{f_{E\lambda+2}(\eta_i, \xi)}{f_{E\lambda}(\eta_i, \xi)},$$

quantité qui devient appréciable pour les grandes énergies.

Une transition multipolaire pure E_λ due tant à l'hamiltonien d'interaction (1) qu'à l'hamiltonien d'interaction considéré dans ABHMW conduit à une désexcitation du noyau par la radiation γ, dont la distribution angulaire pour un certain angle de diffusion (θ, φ) du projectile est exprimée par

$$(6)\qquad W_{\theta,\varphi}(\Omega_\gamma) = \sum_{k\varkappa} a_{k\varkappa}^{(\lambda)}(\theta, \varphi, \xi)\, A_k^{(\lambda)} Y_{k\varkappa}(\Omega_\gamma),$$

où

$$(7)\qquad a_{k\varkappa}^{(\lambda)} = \frac{b_{k\varkappa}^{(\lambda)}}{b_{00}^{(\lambda)}},$$

$$(8)\qquad b_{k\varkappa}^{(\lambda)} = -(2k+1)^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \lambda & \lambda & k \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \sum_{\mu,\mu'} (-1)^{\mu} \times \Bigg[\begin{pmatrix} \lambda & \lambda & k \\ \mu & -\mu' & \varkappa \end{pmatrix} S_{E\lambda\mu} S^{*}_{E\lambda\mu'} + (-1)^k \frac{2\pi}{75} \frac{B_1(E_2;\, j\to j)}{Z_1^2} (\lambda+1)(\lambda+2)(2\lambda+3)(2\lambda+1)^2 \times \begin{Bmatrix} \lambda+2 & \lambda+2 & k \\ \lambda & \lambda & 2 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} \lambda+2 & \lambda+2 & k \\ \mu & -\mu' & x \end{pmatrix} S_{E\lambda+2,\mu} S^{*}_{E\lambda+2,\mu} \Bigg].$$

La distribution angulaire de la radiation γ sans tenir compte de l'angle de diffusion du projectile est

$$(9)\qquad W(\theta_\gamma) = \sum_k a_k^{(\lambda)}(\xi)\, A_k^{(\lambda)} P_k(\cos\theta_\gamma),$$

où

(10) $$a_k^{(\lambda)} = \frac{b_k^{(\lambda)}(\xi)}{b_0^{(\lambda)}(\xi)},$$

(11) $$b_k^{(\lambda)}(\xi) = -(2k+1)^{-\frac{1}{2}}\begin{pmatrix}\lambda & \lambda & k \\ 1 & -1 & 0\end{pmatrix}\sum_{\mu\mu'\varkappa}(-1)^{\mu}$$

$$\times\Bigg[\begin{pmatrix}\lambda & \lambda & k \\ \mu & -\mu' & \varkappa\end{pmatrix} Y_{\lambda\mu}\left(\frac{\pi}{2}, 0\right) Y_{\lambda\mu'}\left(\frac{\pi}{2}, 0\right)$$

$$\times\int_0^{\pi} I_{\lambda\mu}(\theta, \xi) I_{\lambda\mu'}(\theta\xi) Y_{k\varkappa}\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, +\frac{\theta}{2}\right)\frac{\cos\frac{\theta}{2}}{\sin^3\frac{\theta}{2}}\,d\theta$$

$$+(-1)^k\,\frac{2\pi}{75}\,\frac{B_1(E2; j\to j)}{Z_1^2 e^2 a^4}(\lambda+1)(\lambda+2)(2\lambda+3)(2\lambda+1)^2$$

$$\times\begin{Bmatrix}\lambda+2 & \lambda+2 & k \\ \lambda & \lambda & 2\end{Bmatrix}\begin{pmatrix}\lambda+2 & \lambda+2 & k \\ \mu & -\mu' & \varkappa\end{pmatrix} Y_{\lambda+2\mu}\left(\frac{\pi}{2}, 0\right) Y_{\lambda+2,\mu'}\left(\frac{\pi}{2}, 0\right)$$

$$\times\int_0^{\pi} I_{\lambda+2\mu}(\theta, \xi) I_{\lambda+2\mu'}(\theta, \xi) Y_{k\varkappa}\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}+\frac{\theta}{2}\right)\frac{\cos\frac{\theta}{2}}{\sin^3\frac{\theta}{2}}\,d\theta\Bigg].$$

Les résultats obtenus semblent être importants pour le cas des grandes énergies. En vérité, pour la diffusion inélastique des deutérons (15 MeV) sur Li_6, la formule (5) pour $\lambda = 2$ donne la valeur 12, mais les approximations utilisées cessent d'être valables pour de telles énergies. Ceci nous suggère seulement la possibilité de l'existence d'une contribution importante due au moment quadrupolaire du projectile [3].

(*) Séance du 3 août 1959.

[1] K. ADLER, A. BOHR, T. HUUS, B. MOTTELSON et A. WINTHER, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 432.

[2] L. C. BIEDENHARN et R. M. THALER, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 1643.

[3] Des considérations plus détaillés seront publiées dans *Studii i cercetari de Fizică*, n° 4, 1959.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire du proton dans les complexes :* CHX_3 + *donneur aromatique.* Note (*) de M. **Zdzislaw Pająk**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons, d'une part, étendu à CHX_3 l'interprétation donnée pour HX (1) pour rendre compte du déplacement de la raie de résonance magnétique nucléaire du proton lorsque X = Cl, Br, I. D'autre part, nous avons généralisé les résultats (2) relatifs à $CHCl_3 + C_6H_6$, en montrant l'existence de l'effet de cycle (effet π) pour les mélanges $CHBr_3 + C_6H_6$, $CHI_3 + C_6H_6$, $CHCl_3$ + naphtalène, $CHBr_3$ + naphtalène.

Nous avons mesuré la résonance magnétique nucléaire du proton à 25 MHz (Trüb-Täuber; échantillon sphérique tournant; bandes laté-

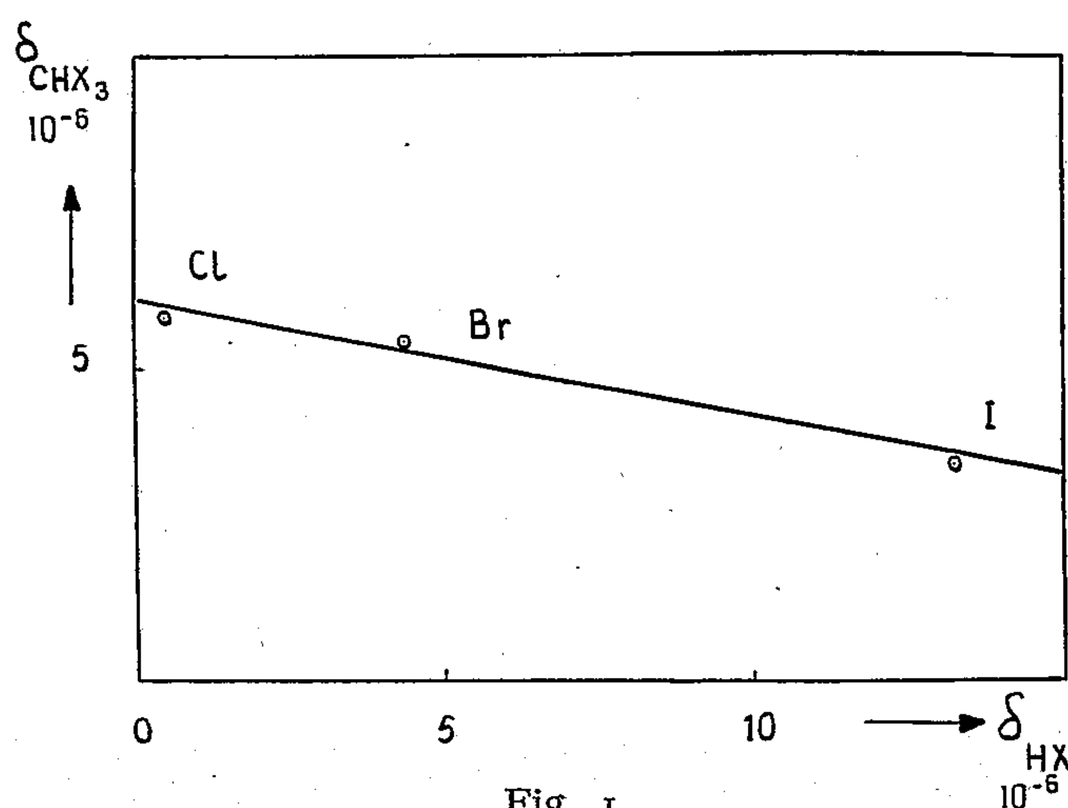


Fig. 1.

rales; repère interne cyclohexane; 21° C; valeurs non corrigées de l'association). Nous avons examiné, d'une part, CHX_3 pur (X = Cl, Br) ou en solution (X = I), d'autre part, leurs mélanges avec benzène ou naphtalène. Étant donné la faible solubilité de certains produits, nous avons dû employer des mélanges ternaires et retrancher les déplacements du mélange binaire correspondant, en admettant arbitrairement la loi d'additivité.

La figure 1 montre que les valeurs du déplacement chimique $\delta(10^{-6})$ par rapport à C_6H_{12} pour CHX_3 (Cl, 5,84; Br, 5,44; I, 3,44) sont sensiblement proportionnels à ceux relatifs à HX vapeur (1). La valeur correspondant à CHI_3 a été obtenue pour le mélange 0,1 CHI_3 + 0,9 $CHBr_3$. Nous pouvons *étendre ainsi la théorie de Pople* (3) *au cas de* CHX_3 : Superposition de l'effet d'anisotropie paramagnétique de l'halogène à l'effet d'électronégativité.

Reeves et Schneider (2) ont établi que pour les mélanges $CHCl_3 + C_6H_6$ le champ magnétique induit par les électrons π circulant autour du cycle benzénique (effet de cycle ou effet π) a pour effet de déplacer la raie du proton vers les champs élevés.

Nous avons montré (*fig.* 2 *a*) que *le même effet existe pour* $CHBr_3 + C_6H_6$ *et* $CHI_3 + C_6H_6$. Toutefois, il s'affaiblit graduellement dans la série Cl, Br, I; on peut en rendre compte en remarquant que les rayons covalents de ces halogènes vont en croissant, créant ainsi un éloignement de plus en plus grand du proton par rapport au cycle benzénique.

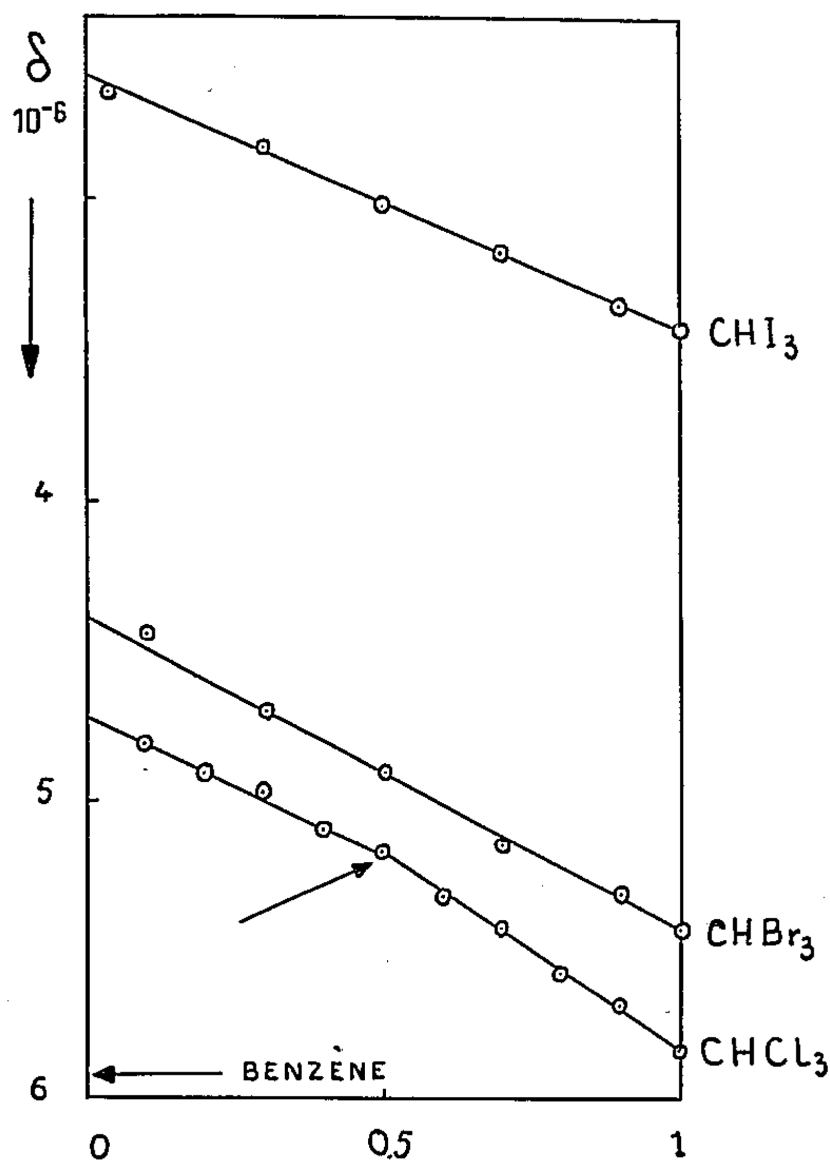


Fig. 2 *a*.

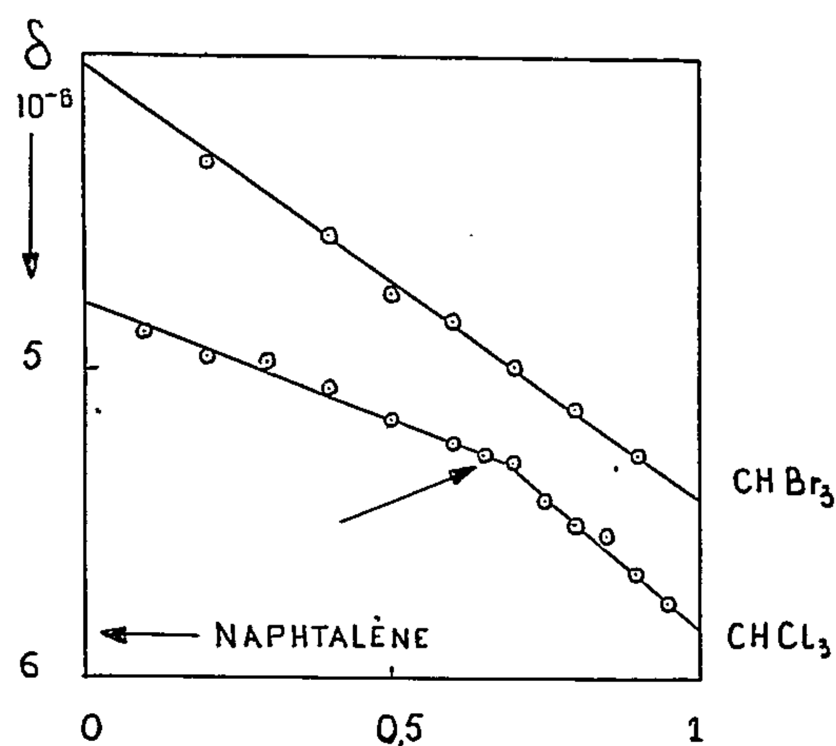


Fig. 2 *b*.

On notera que pour $CHCl_3 + C_6H_6$ la courbe $\delta(c)$ présente un changement de pente vers $c = 0,5$ mole environ (soit sensiblement la composition du complexe stœchiométrique $CHCl_3 . C_6H_6$).

Précisons que pour CHI_3, étant donné la faible solubilité de ce produit dans C_6H_6, la courbe de la figure 2 *a* provient de mélanges ternaires 0,1 CHI_3 : 0,9 $CHBr_3$: xC_6H_6 en admettant une loi d'additivité.

C'est la même technique des mélanges ternaires qui nous a permis de montrer que *le naphtalène produit, comme le benzène, un effet de cycle*, mais de valeur plus élevée (*fig.* 2 *b*). Nous avons examiné les mélanges ternaires $xCHCl_3$: 0,8 C_6H_6 : 0,2 $C_{10}H_8$ et $CHBr_3$: 0,8 C_6H_6 : 0,2 $C_{10}H_8$, en retranchant les valeurs obtenues précédemment pour les mélanges binaires avec le benzène. On observe, ici aussi, un changement de pente vers $c = 2/3$ mole pour les mélanges $CHCl_3 + C_{10}H_8$ (soit approximativement $2CHCl_3 . C_{10}H_8$).

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) W. G. Schneider, H. J. Bernstein et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 601.

(2) L. W. Reeves et W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 251.

(3) J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc.* (London), A. 239, 1957, p. 541, 550.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des polymères du phtalate diallylique par spectrophotométrie infrarouge.* Note de M. **François Lalau-Keraly**, présentée par M. Jean Lecomte.

Différents polymères du phtalate diallylique ont été étudiés par spectrophotométrie infrarouge. La variation de l'insaturation résiduelle en fonction du taux de conversion fournit une méthode de détermination des réactions intramoléculaires du monomère au cours de la polymérisation.

On a effectué la polymérisation du phtalate diallylique en présence de peroxyde de benzoyle et obtenu des produits de degré de réticulations

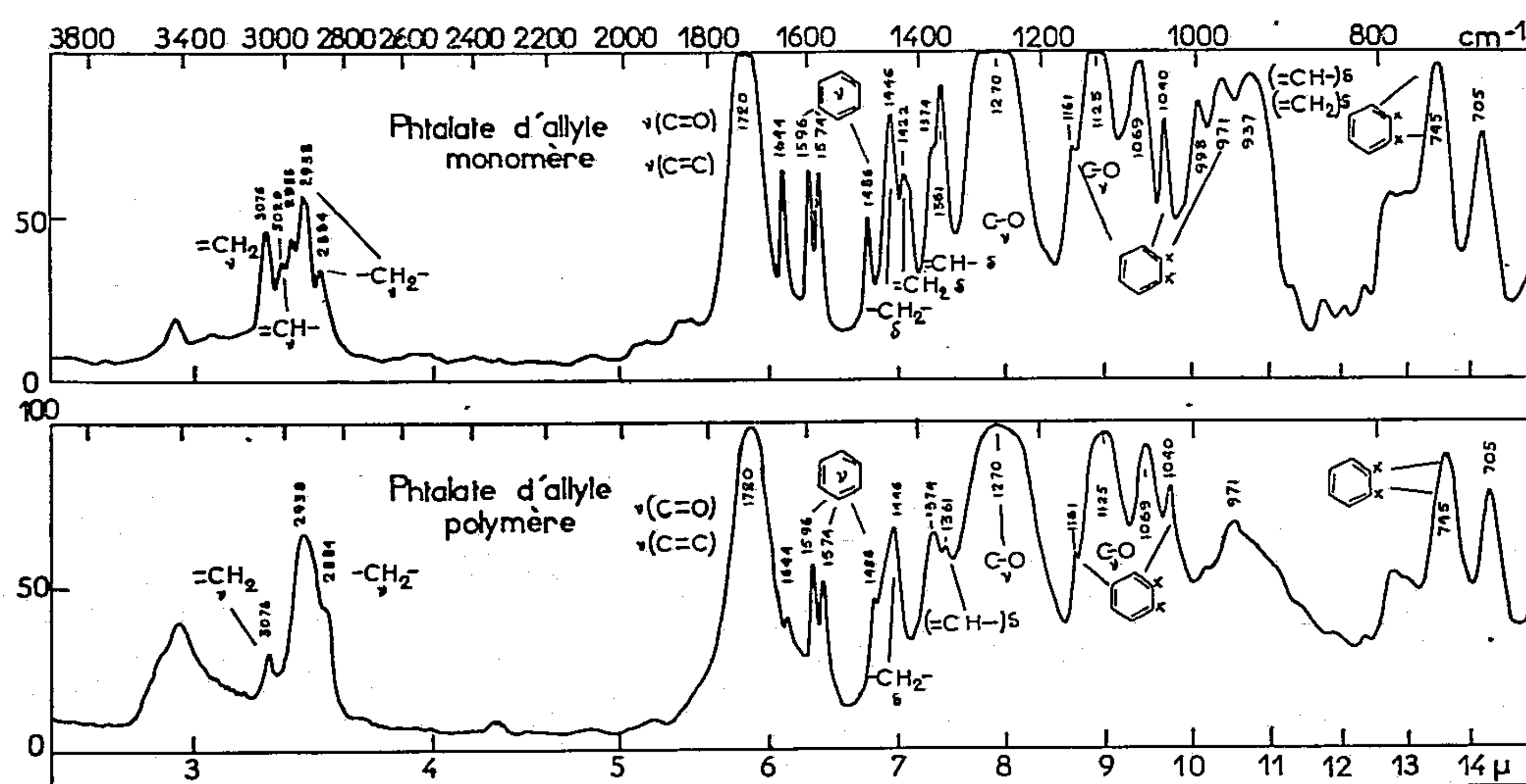


Fig. 1.

différents. La séparation des polymères du monomère a été effectuée par précipitation dans de l'alcool méthylique, pour les polymères β, solubles dans le monomère, et par extraction du monomère à l'aide de l'appareil de Kumagawa pour les polymères γ tridimensionnels.

Les spectres de ces différents corps ont été effectués à l'aide du spectrophotomètre infrarouge Belin, licence O. N. E. R. A. opérant dans l'intervalle de longueur d'onde 2,5 à 15 μ (*fig.* 1) ([1]).

Il n'a été constaté que très peu de différence entre les spectres des polymères β et γ. Seule l'intensité des différentes vibrations caractéristiques du groupement allylique varie d'un polymère à l'autre. Cette variation d'intensité suggère qu'il est possible d'effectuer un dosage de l'insaturation résiduelle des polymères. Pour cela on utilise la bande de longueur d'onde à 1644 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence C=C; et, comme étalon interne, le pic à 1574 cm^{-1} caractéristique du noyau benzénique du phtalate.

Différents dosages ont été effectués sur les polymères obtenus à 50, 60, 80 et 100° pour des concentrations de 1 % en initiateur. En portant sur un graphique l'insaturation résiduelle des polymères en fonction du taux de conversion, on obtient des droites dont les pentes varient de manière inversement proportionnelle à la température (*fig.* 2). Une variation de la concentration en catalyseur ne change pas ces droites.

Si l'on admet que la continuité et la linéarité de la variation de l'insaturation résiduelle en fonction du taux de conversion, autorise à extrapoler au zéro, c'est-à-dire à la formation de la toute première chaîne non ramifiée, on constate que l'insaturation résiduelle de cette chaîne serait de 29 %

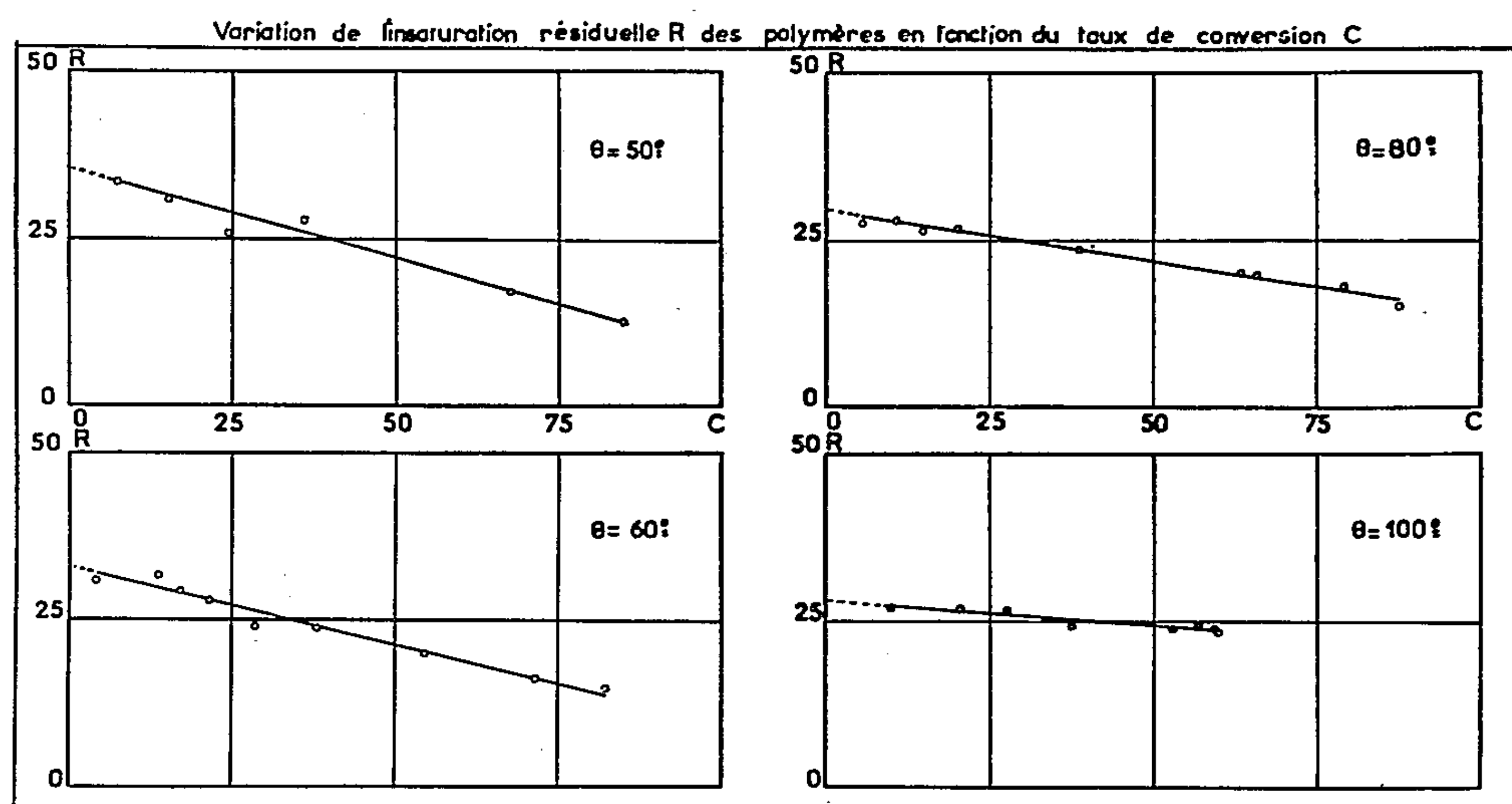


Fig. 2.

pour un polymère obtenu à 80°. L'insaturation d'une telle chaîne devrait être de 50 %; 21 % des doubles liaisons ont donc réagi autrement, ce qui donne par rapport au polymère 42 % de réactions intramoléculaires. Ce résultat est en bon accord avec celui de Simpson [2], [3]. Cet auteur a montré qu'au cours de la polymérisation du phtalate diallylique à 80° C il y avait formation de 42,5 % de cycles; on a ainsi une justification de la méthode de dosage infrarouge.

Le tableau suivant donne les différentes valeurs de l'insaturation résiduelle de la chaîne initiale, ainsi que le nombre de cycles obtenus pour différentes températures.

Températures (°C)	50.	60.	80.	100.
Insaturation (%)	33,5	32,5	29	28,5
Cycles (%)	33	35	42	43

D'après ces résultats le nombre de cycles formés tend à augmenter avec la température.

L'inclinaison des droites donne des renseignements sur la réticulation

des polymères. T. Holt et W. Simpson (4) ont envisagé deux types principaux de réticulation.

a. La réticulation simple qui conduit au « polymère idéal » dans lequel le nombre de réticulations est égal au nombre de chaînes moins un.

b. La réticulation multiple, qui conduit à un polymère dans lequel deux chaînes sont reliées entre elles par plusieurs ponts.

Dans le cas de la réticulation multiple, la forte consommation de doubles liaisons conduit à une baisse plus rapide de l'insaturation que dans le cas du polymère idéal. Les résultats expérimentaux montrent que lorsque la température de polymérisation est abaissée de 100 à 50°, la réticulation multiple est favorisée.

La structure du polymère final ne dépend pour un initiateur donné, que de la température de polymérisation. Pour chacune de ces températures le polymère aura donc une structure particulière, par exemple, à 50° le polymère aura relativement peu de structures cycliques et comprendra des réticulations multiples, alors qu'à 100° il aura davantage de structures cycliques et se rapprochera du polymère idéal.

(1) Les échantillons des polymères pour l'examen par infrarouge ont été préparés suivant la technique de pastillage au bromure de potassium.

(2) W. Simpson, T. Holt et R. Zetie, *J. Polym. Sc.*, 10, n° 5, 1953, p. 489-498.

(3) W. Simpson et T. Holt, *J. Polym. Sc.*, 14, 1955, p. 335-349.

(4) T. Holt et W. Simpson, *Proc. Roy. Soc*, A. 6 B 238, n° 1213, 1956, p. 157-174.

(*Laboratoires O.N.E.R.A.*,
Châtillon-sous-Bagneux, Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire d'aldéhydes et d'acides.*
Note de Mlle **Maryvonne Martin** et M. **Jean Cantacuzene**, présentée par M. Jean Lecomte.

La résonance magnétique nucléaire permet une différenciation très nette entre aldéhydes dérivés de l'éthanal ainsi qu'entre acides chloracétiques. Les perturbations apportées dans la fréquence de résonance du proton de CHO par la substitution en α d'atomes de chlore ou de radicaux alcoyles sont attribuables à l'effet inductif (— 1) du chlore et aux différentes possibilités d'hyperconjugaisons.

Nos mesures ont été effectuées à 25 MHz (Trüb-Tauber; bandes latérales; repère interne cyclohexane).

Les aspects très différents des spectres obtenus permettent une distinction très nette entre les divers aldéhydes substitués. Soulignons en outre que la résonance magnétique nucléaire peut aussi, dans la plupart des

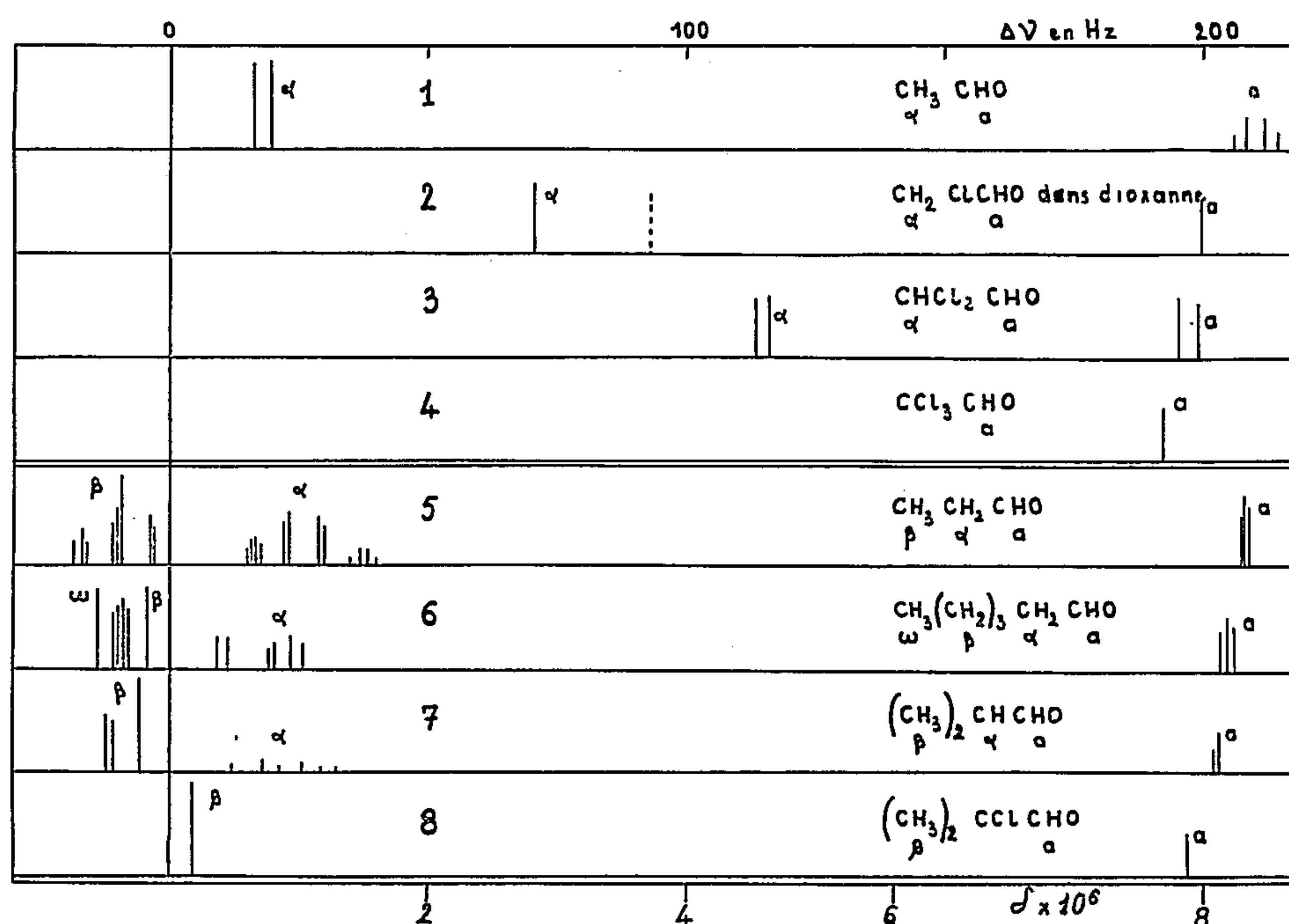


Fig. 1.

cas, constituer une bonne méthode de distinction entre cétones et aldéhydes isomères.

1. Aldéhydes. — *a. Raies* CH_3, CH_2 Cl, $CHCl_2$, CH. — Les spectres des aldéhydes chloracétiques (raies 1_α, 2_α, 3_α) montrent que la présence d'atomes de chlore en α produit un important déplacement vers les champs faibles des raies des protons voisins. Les deux atomes de chlore de l'aldéhyde dichloracétique semblent provoquer un effet sensiblement double.

D'autre part, le groupement C=O introduit un déplacement vers les

champs faibles des protons en α (comparer 5_α et 6_β : $\delta \simeq 32$ Hz) ([1]). Cet effet est quantitativement analogue à celui qui a été observé sur les cétones correspondantes ([2]). Dans le cas du radical isopropyle les figures 7 et 8 font apparaître un écart d'environ 13 Hz entre les positions des CH_3, voisins soit d'un proton, soit d'un atome de chlore.

b. Raies CHO. — Le proton du radical CHO s'avère particulièrement sensible à la nature du groupement voisin. On notera que la substitution d'atomes de chlore en α déplace la raie vers les champs forts, lorsqu'on passe de l'acétaldéhyde à l'aldéhyde trichloracétique (1_a à 4_a). Notons que cette différenciation permettrait (par des mesures d'intensité) le dosage d'un mélange des trois aldéhydes α-chlorés.

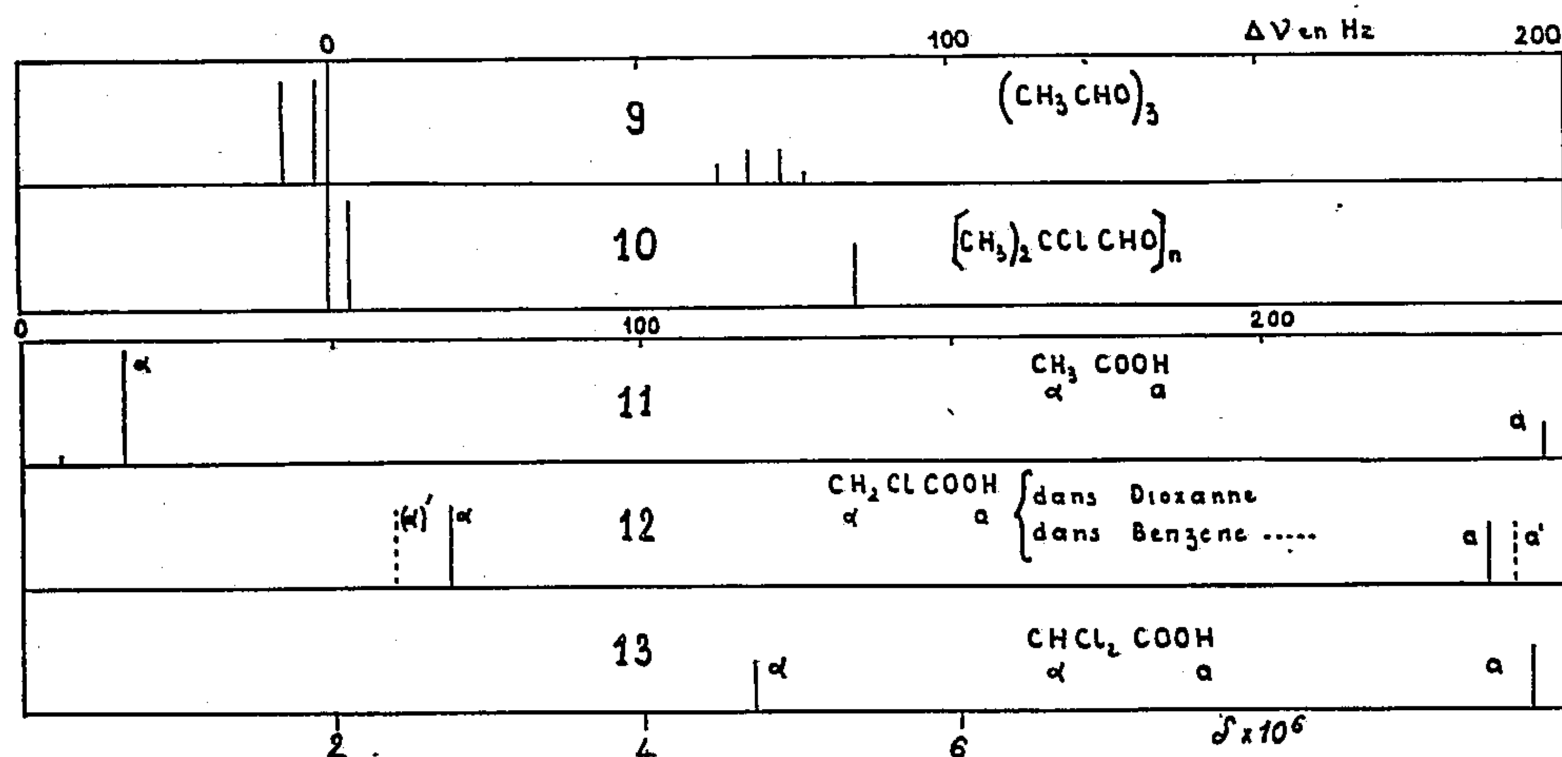


Fig. 2.

De même l'allongement de la chaîne hydrocarbonée produit un faible déplacement vers les champs croissants (5_a, 6_a), et cet effet est renforcé par une ramification en α (7_a).

Ces deux substitutions en α, par groupements méthyles et par atomes de chlore, concourent d'ailleurs pour déplacer la raie vers les champs forts (8_a). Cet effet pourrait être en relation avec l'entourage électronique de l'atome d'oxygène : lorsque sur l'acétaldéhyde, on substitue en α du carbonyle des groupements alcoyles, on atténue les possibilités d'hyperconjugaisons. Si l'on substitue des atomes de chlore en α, on crée de plus un fort effet inductif (— I). Le résultat commun, plus ou moins important, est de diminuer la densité électronique autour de l'oxygène. Ces substitutions accentueraient donc le caractère de double liaison du carbonyle, provoquant des déplacements (vers les champs forts) de la raie du proton voisin.

On notera que l'aldéhyde monochloracétique dissous dans le dioxanne, présente un élargissement des raies, qui masque le couplage J (2_α, 2_a).

2. Polymères. — M. et R. Freymann ([3]) ont montré que l'absence d'électrons π dans le paraldéhyde, comparé à l'aldéhyde acétique, diminue

considérablement l'effet d'écran; l'écart entre les fréquences de résonance respectives s'élève à 90 Hz pour CHO et 18 Hz pour CH_3 (*fig.* 9).

Nous observons un effet analogue pour l'aldéhyde isobutyrique α-chloré : $(CH_3)_2$ CCl CHO et son polymère (*fig.* 10).

3. Acides. — *a. Raies* CH_3, CH_2Cl, $CHCl_2$. — La substitution chlorée en α de la fonction acide fait apparaître un déplacement du même ordre de grandeur que dans le cas des aldéhydes (11_α, 12_α).

b. Raies OH. — Deux des acides chlorés étant solides, la dissolution dans un solvant approprié modifie notablement les associations intermoléculaires. Les déplacements qui en résultent dans les positions des raies OH, feront l'objet d'une étude ultérieure (12_α, $12_{\alpha'}$).

Remarquons que l'introduction d'un solvant produit, en outre, un effet du second ordre particulièrement important sur les protons de CH_2Cl (2_α et $2_{\alpha'}$).

(1) *Catalogue of the Humble Oil Company*, 1959.

(2) M. Martin et G. Martin, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 884.

(3) M. et R. Freymann, *Colloque Ampère*, Londres, 1959.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne et Laboratoire de Chimie, École Normale Supérieure.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la température sur le rhéochor.* Note (*) de M. **Stefan Popovici** et Mlle **Mariana Pop**, présentée par M. Paul Pascal.

Le rhéochor défini par Friend ([1]) suivant l'expression

$$R = \frac{M}{d} \eta^{\frac{1}{8}}$$

dont M représente la masse moléculaire, d la densité et η la viscosité exprimée en poises, a été très peu étudié, jusqu'à présent. On ne trouve, nulle part, la moindre indication sur la dépendance du rhéochor par rapport à la température. Dans leurs recherches concernant le calcul de la viscosité des mélanges binaires ([2]) et ternaires ([3]) à l'aide du rhéochor, Shukla et Bhatnagar, n'ont pas tenu compte de l'effet de la température, bien que cette précaution eût été nécessaire dans les deux cas.

Dans la présente Note, nous nous proposons d'étudier l'influence de la température sur le rhéochor de certaines substances appartenant à des classes différentes et de discuter les résultats obtenus.

Le rhéochor étant proportionnel au parachor, il s'ensuit que toutes les propriétés d'une grandeur correspondent à l'autre. Dans le cas du parachor, l'influence de la température est connue depuis longtemps. Ce fait a permis d'en tirer des conclusions concernant les interactions des molécules en état liquide. La même chose peut être affirmée en ce qui concerne le rhéochor. De plus, la connaissance de la dépendance de la température du rhéochor est importante pour le calcul de la viscosité des mélanges liquides.

Nous rassemblons dans le tableau suivant un certain nombre de valeur R du rhéochor de quelques substances aux diverses températures. Les viscosités et les densités ont été prises des tables des constantes Landolt-Börnstein ([4]).

Heptane.

t °C.	— 10.	20.	50.	100.
100	0,6008	0,4180	0,3100	0,2099
d	0,7087	0,6839	0,6582	0,6119
R	74,54	73,82	73,89	75,70

Éther éthylique.

t °C.	— 100.	— 50.	— 30.	0.	20.
100	1,718	0,538	0,4102	0,2903	0,2360
d	0,842	0,7902	0,769	0,7363	0,714
R	52,94	48,78	48,46	48,47	48,70

Acétone.

t °C.	— 90.	— 50.	— 30.	0.	20.
100	2,075	0,822	0,612	0,389	0,3225
d	0,911	0,868	0,847	0,814	0,7915
R	39,25	36,69	36,24	35,63	35,80

Dioxanne.

t °C.	20.	30.	50.	80.
100	1,255	1,063	0,778	0,539
d	1,033	1,0225	1,0006	0,9674
R	49,32	48,80	47,96	47,38

Alcool éthylique.

t °C.	0.	20.	40.	60.
100	1,770	1,118	0,826	0,5902
d	0,8063	0,7894	0,7722	0,7541
R	34,49	33,27	32,74	32,15

Phénol.

t °C.	50.	70.	100.
100	3,020	1,614	0,783
d	1,050	1,0307	1,0037
R	57,83	54,47	51,10

Acide formique.

t °C.	10.	20.	30.	40.	50.
100	2,262	1,804	1,465	1,224	1,025
d	1,2308	1,2187	1,2065	1,1941	1,1720
R	23,28	22,79	22,49	22,22	22,15

Nitrométhane.

t °C.	0.	25.	40.	70.
100	0,8432	0,6317	0,5263	0,3925
d	1,1654	1,1300	1,1042	1,0474
R	28,83	28,68	28,68	29,15

Nitrobenzène.

t °C.	3.	10.	20.
100	2,907	2,483	2,034
d	1,2189	1,2120	1,2021
R	64,87	63,96	62,90

Pyridine.

t° C.	20.	30.	50.	80.
100	0,974	0,835	0,651	0,482
d	0,9817	0,972	0,9524	0,9227
R	45,13	44,71	44,23	43,97

Benzène.

t° C.	20.	40.	60.
100	0,6473	0,4888	0,3855
d	0,8790	0,8576	0,8357
R	47,28	46,80	46,62

De ce tableau, on peut tirer les conclusions suivantes :

a. Le rhéochor des substances qui manifestent une tendance à l'association est sensible aux variations de température. L'influence de la tempé-

rature est d'autant plus grande que les interactions des molécules sont plus puissantes.

b. Le rhéochor des substances qui présentent des liaisons hydrogène varie beaucoup avec la température.

c. La polarité des substances n'intervient pas de façon essentielle dans la dépendance du rhéochor vis-à-vis de la température. Par exemple, le rhéochor du benzène qui a la constante diélectrique petite et le moment électrique dipolaire nul varie avec la température, tandis que le rhéochor de certaines substances polaires, ainsi que de l'éther éthylique, l'acétone, le nitrométhane reste constant pour un intervalle appréciable de température.

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) FRIEND, *Nature*, 148, 1942, p. 432.

(2) R. P. SHUKLA et R. P. BHATNAGAR, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 988.

(3) R. P. SHUKLA et R. P. BHATNAGAR, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 809.

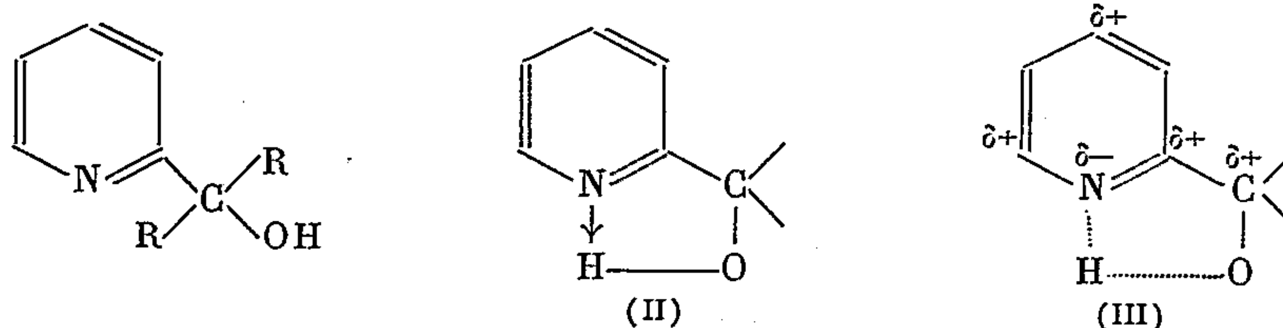
(4) LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte u. Funktionen*, Berlin, Springer-Verlag, 2, 3, 1956.

(*Institut Polytechnique, Timisoara, Roumanie.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Constantes d'ionisation de l'α.α-diphénylpyridineméthanol-2. Influence du milieu.* Note (*) de MM. **Léon Avedikian** et **Jean-Charles Pariaud**, transmise par M. Paul Pascal.

Les propriétés de l'ion Cu^{++} libre n'apparaissent pas dans les composés obtenus entre cet ion et la molécule d'acide picolique. On a conclu à la formation d'un complexe dans lequel l'ion Cu^{++} est lié par valence de coordination ([1]). Cet exemple conduit à donner au groupement hydroxyle un rôle prépondérant dans la chélation, rôle qu'il ne doit pas forcément à la présence d'une double liaison C=O sur le carbone qui le porte. Comme les aminoacides ou les acides pyridyl carboxyliques, les aminoalcools et les pyridylalcools possèdent un groupement hydroxyle et un atome d'azote. En dehors des complexes, le 2-aminoéthanol conduit à des chélates métalliques avec les ions Cu^{++} ou Co^{++} ([2]).

Nous envisageons la possible chélation des molécules où l'azote fait partie du noyau de la pyridine :



L'éventuelle attraction entre l'azote et le proton traduite dans le schéma (II) doit être considérée comme inférieure à ce qu'elle serait dans le cas d'une amine. En effet, la liaison N—H pour une amine résulte d'une hybridation tétraédrique sp^3, tandis que dans la pyridine la liaison dérive d'une hybridation trigonale sp^2 où la part de la composante *s* est plus forte que pour sp^3. Les électrons étant plus rapprochés de l'atome N, la base est plus faible.

L'étude des chélates et complexes cuivriques de l'α-phénylpyridineméthanol-2 ([3]) (RH±) a prouvé l'existence du chélate CuR_2 stable dans un large domaine de pH. La comparaison entre les molécules d'α-phénylpyridineméthanol-2 et d'α.α-diphénylpyridineméthanol-2 s'imposait autant du point de vue de la structure propre de ces deux molécules que de celles des complexes et chélates Nous étudierons en premier leurs constantes d'ionisation.

En milieu acide la molécule se présente sous la forme RH_2^+; au point isoélectrique, elle sera représentée par RH± et en milieu basique par R^-.

$$K_B = \frac{|H^+|.|RH|}{|RH_2^+|}, \qquad K_A = \frac{|H^+|.|R^-|}{|RH|}.$$

Contrairement à l'α-phénylpyridineméthanol-2 suffisamment soluble dans l'eau, l'α.α-diphénylpyridineméthanol-2 l'est très peu. Pour atteindre une concentration de M/800, il est nécessaire d'employer un mélange hydroalcoolique 50 % (vol.). L'utilisation des milieux purement aqueux n'est possible que pour des concentrations voisines de M/10 000 utilisées en spectrophotométrie.

En tenant compte des approximations généralement admises ([4]) les valeurs de la densité optique pour des longueurs d'onde ultraviolette sont portées en fonction des pH. Les courbes obtenues permettent de déduire seulement pk_B; cette valeur varie, non seulement avec la force ionique, mais évidemment avec le solvant. Les principaux résultats sont groupés dans le tableau (I, force ionique; x, fraction molaire en C_2H_5OH des solvants hydroalcooliques).

x. I.....	0,0335.	0,0495.	0,0605.	0,087.	0,100.
0...............	3,90 ± 0,05	3,95 ± 0,05	4,05 ± 0,05	4,05 ± 0,05	4,05 ± 0,05
0,218...........	3,55 ± 0,05	3,70 ± 0,05	3,70 ± 0,05	3,65 ± 0,05	3,65 ± 0,05

x........	0.	0,0675.	0,16.	0,218.	0,290.
pk_B (I = 0,100)...	4,05 ± 0,05	3,95 ± 0,05	3,75 ± 0,05	3,65 ± 0,05	3,55 ± 0,05

La première loi de Debye et Hückel nous permet de calculer les valeurs à force ionique nulle :

$$pK_B^{(H_2O)} = 3,90 \pm 0,1, \qquad pK_B^{(x=0,218)} = 3,50 \pm 0,1.$$

On peut montrer que la constante d'ionisation du mélange $x = 0,218$ est plus proche de 10^{-15} que de 10^{-14} à 25° C. Dans ces conditions la constante de dissociation de la base conjuguée (K_{BC}) peut être calculée :

$$K_{BC}^{(H_2O)} = 7,95.10^{-11}, \qquad K_{BC}^{(x=0,218)} = 3,15.10^{-12}.$$

On a dû employer des solutions M/800 en potentiométrie. Cette concentration oblige à utiliser les milieux hydroalcooliques ($x = 0,218$). Le produit est solubilisé en présence d'H_2SO_4 et dosé en retour par la soude (I = 0,033). On emploie la méthode de calcul de Bjerrum ([5]) facilement utilisable pour les constantes de stabilité des chélates. Les dosages sont faits à l'électrode de verre en tenant compte de $K_{solvant} \simeq 10^{-15}$ pour le calcul de (OH^-). On peut calculer pK'_A, et pK'_B (L'emploi de l'électrode de verre en milieu hydroalcoolique nous oblige à différencier pK′ de pK). On calcule les activités à l'aide de la loi la plus simple de Debye et Huckel :

$$pK'_A = 10,30 \pm 0,05, \qquad K'_A = 5,0.10^{-11},$$
$$pK'_B = 4,00 \pm 0,05, \qquad K'_{BC} = 1,0.10^{-11}.$$

Pour permettre une comparaison avec les résultats donnés dans le cas de α-PPM-2 ([3]) nous avons corrigé les calculs à l'aide de la formule d'Hen-

derson et du facteur d'activité. Ces calculs conduisent au tableau comparatif suivant :

	α.α-DPM-2.		α-PPM-2.	
Potentiométrie	$pK'_{RH_2^+}$	4,0	$pK_{RH_2^+}$	4,41
	pK'_{RH}	10,30	pK_{RH}	12,85
Spectrophotométrie	$pK_{RH_2^+}$	3,90	pk_{RH}	4,44

La constante d'autoprotolyse des alcools montre que la substitution de radicaux phényl aux atomes d'hydrogène du méthanol fait croître la valeur de pK. Le triphénylméthanol en solution sulfurique se présente sous forme d'ion carbonium. Il semble qu'une même remarque puisse être faite avec l'α.α-DPM-2 qui, en solution sulfurique, donne également une coloration rouge (6). Cette constatation est en faveur de la faiblesse de l'acide RH±. On constate que les résultats expérimentaux sont en désaccord avec une telle hypothèse. Au contraire, les phénylpyridines sont des bases plus faibles que la pyridine elle-même. On a pu constater que pK_{BC} (α.α-DPM-2) est en effet plus élevé que le pK_{BC} (α-PPM-2).

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) K. Suzuki, M. Yasuda et K. Yamasaki, *J. Phys. Chem.*, 1957, p. 229-231.
(2) Kirson, *Bull. Soc. Chem.*, 1958, p. 223.
(3) J. C. Pariaud et C. Tissier, *J. Chim. Phys.*, 1957, p. 533-543.
(4) Thamer et Voigt, *J. Phys. Chem.*, 1952, p. 225-232.
(5) J. Bjerrum, *Metal ammine formation in aqueous solution*, P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.
(6) H. A. Smith et C. W. Holley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, p. 3714-3716.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'anisotropie des coefficients de dilatation sur les propriétés élastiques de l'uranium, du zirconium et du zinc.* Note (*) de MM. **Daniel Calais**, **Georges Saada** et Mme **Nicole Simenel**, transmise par M. Francis Perrin.

L'anisotropie des coefficients de dilatation de l'uranium, du zirconium et du zinc provoque au cours du refroidissement de ces métaux des tensions internes. Éliminées par restauration à la température ambiante dans le cas du zinc, ces tensions persistent pour l'uranium et le zirconium et sont responsables de l'absence de limite élastique dans ces deux métaux.

L'un de nous a montré récemment sur l'uranium [1], [2] que les tensions internes dues à l'anisotropie de dilatation suivant les trois axes de la maille orthorhombique étaient suffisantes pour entraîner l'absence de limite élastique sur les courbes de traction des polycristaux. Friedel [3] a déterminé l'écart de température ΔT pour lequel les contraintes internes σ_i seraient supérieures à la limite élastique théorique σ_c, en supposant que la courbe de traction d'une éprouvette polycristalline équiaxe est définie par l'équation

$$\varepsilon_p = \int_{\sigma_i - \sigma}^{\infty} \frac{\sigma + \sigma_i - \sigma_c}{\theta} n(\sigma_i)\, d\sigma_i,$$

où σ est la force extérieure appliquée; $n(\sigma_i)\, d\sigma_i$, le nombre de grains soumis à une contrainte comprise entre σ_i et $\sigma_i + d\sigma_i$; θ la vitesse de durcissement; ε_p l'allongement plastique. Cette équation suppose que $n(\sigma_i)$ est une gaussienne de largeur ω. La courbe obtenue après intégration présente entre autres la particularité suivante : pour $\sigma = \sigma_c$:

$$\varepsilon = \varepsilon_0, \qquad \theta_0 = 2\theta_\infty \qquad \text{et} \qquad \omega = 2\varepsilon_0\theta.$$

Connaissant ainsi ω, on obtient ΔT par la relation

$$\Delta T = \frac{\omega}{\alpha\mu},$$

α étant la différence des coefficients de dilatation extrêmes et μ le module élastique. Nous avons alors vérifié dans quelle mesure ces équations s'appliquaient aux métaux anisotropes suivants : uranium, zirconium, zinc.

1° *Uranium* ($\alpha_a = 22{,}5.10^{-6}$, $\alpha_b = 0{,}61.10^{-6}$, $\alpha_c = 19{,}4.10^{-6}$ %/°C). — La relation $\theta_0 = 2\theta_\infty$ est très bien vérifiée (*fig.* 1) si l'on prend soin de briser la texture de recristallisation par recuit en phase β, trempe et recuit en haut de la phase α. Ces traitements thermiques ont pour effet de réaliser une structure sensiblement équiaxe et anisotrope pour laquelle les effets de l'anisotropie joueront au maximum. Friedel donne pour $\Delta T \neq 30°$, écart de température largement dépassé dans les traitements thermiques usuels. On a vérifié que même un refroidissement très lent (0,5° C/h)

depuis la température de recristallisation ne ramenait pas de limite élastique sur les polycristaux. Les tensions internes provoquent un véritable écrouissage du métal amenant un déchaussement des grains les uns par rapport aux autres et si l'écart de température est assez grand l'apparition de macles et de lignes de glissement.

2° *Zirconium* ($\alpha_a = 5{,}7.10^{-6}$, $\alpha_c = 6{,}15.10^{-6}$ %/°C). — Comme l'ura-

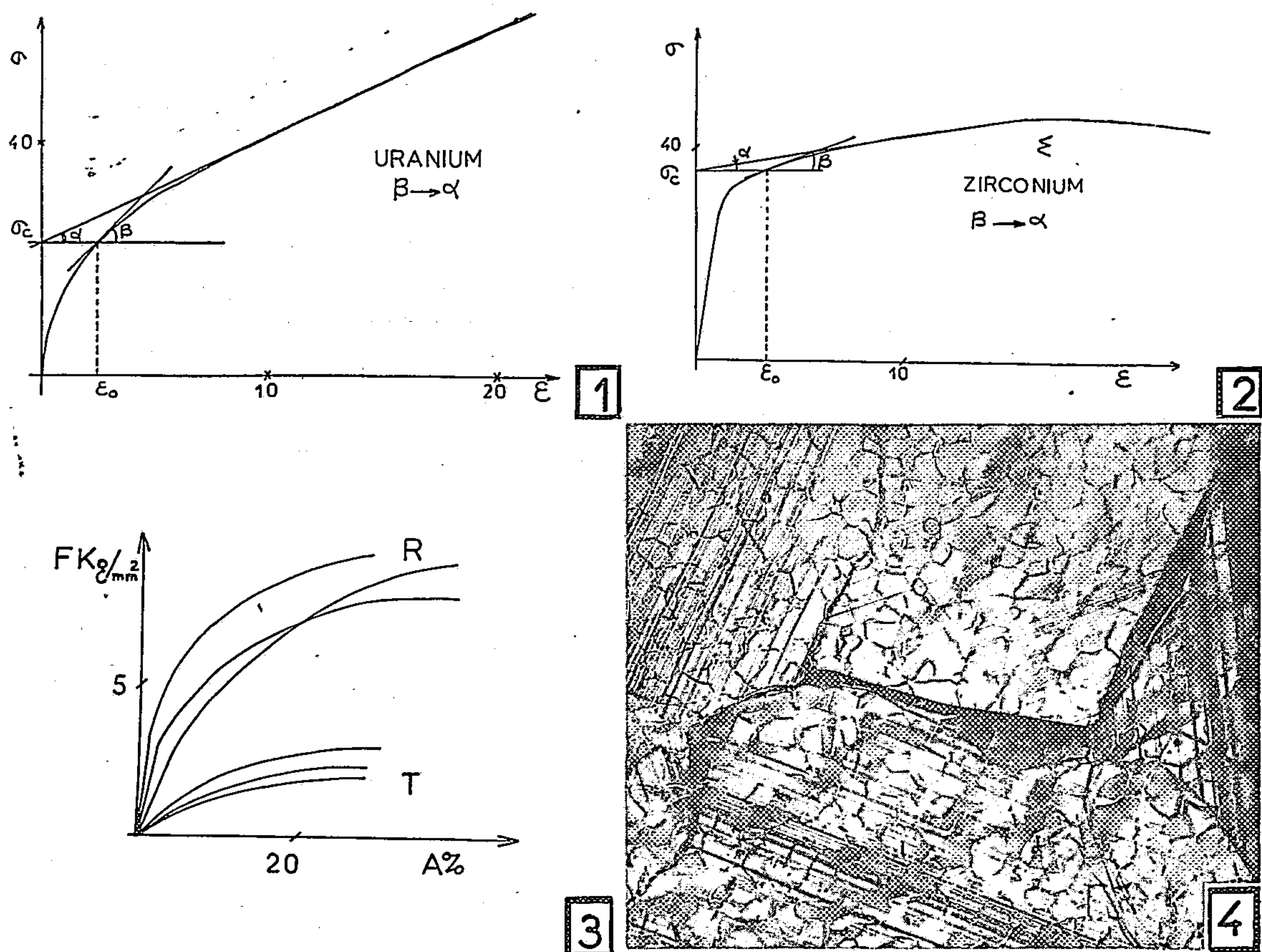


Fig. 1. — Courbe de traction d'une éprouvette d'uranium polycristalline après recuit en phase β, trempé et recuit à 640°; pour $\sigma = \sigma_c$:
$\varepsilon = \varepsilon_0$, $\mathrm{tg}\,\alpha = \theta_\infty$, $\mathrm{tg}\,\beta = \theta_0$, $2\theta_\infty \neq \theta_0$.

Fig. 2. — Courbe de traction d'une éprouvette de zirconium polycristalline après recuit en phase β, trempé et recuit à 640°; pour $\sigma = \sigma_c$:
$\varepsilon = \varepsilon_0$, $\mathrm{tg}\,\alpha = \theta_\infty$, $\mathrm{tg}\,\beta = \theta_0$, $\theta_0/\theta_\infty = 2{,}3$.
Il y a striction au point Σ.

Fig. 3. — Courbes de traction d'éprouvettes de zinc polycristallines.
R, recuites 1 mn à 250° et refroidies lentement;
T, recuites 1 mn à 250° et trempées (la traction suit immédiatement la trempe,
Au bout de 200 h de restauration à la température ambiante, les courbes T reprennent la forme des courbes R.

Fig. 4. — Grossissement du grain par recuit dans un échantillon de zinc. Structure initiale (grains fins) et structure finale (gros grains) se superposent. L'anisotropie des coefficients de dilatation crée au cours du refroidissement des tensions intergranulaires amenant l'apparition de lignes de glissement et des contours de grains (surface non attaquée après refroidissement). (G × 150.)

nium, le zirconium est un métal à haut point de fusion et les éprouvettes polycristallines de ce métal ne présentent pas de limite élastique. Mais il semble obéir d'une manière moins précise à la théorie de Friedel, car l'extrapolation de la valeur σ_c est rendue plus délicate par l'apparition du phénomène de striction (qui est absent pour l'uranium). De plus, l'hérédité de structure entre les phases β et α ne permet pas d'éliminer complètement les textures préférentielles. On trouve

$$\frac{\theta_0}{\theta_\infty} = 2,3 \quad \text{et} \quad \Delta T = 150^\circ\,C \quad (\textit{fig. } 2).$$

3° *Zinc* ($\alpha_a = 15.10^{-6}$, $\alpha_c = 61,5.10^{-6}$ %/°C). — Le zinc, métal hexagonal à bas point de fusion, est soumis lui aussi à des tensions internes par refroidissement, suffisantes pour faire disparaître la limite élastique. Mais, fait important, ces contraintes sont relâchées par restauration à la température ambiante ([4]). L'absence de limite élastique est ici due à des microfluages ([5]) et à la faiblesse du taux de cisaillement critique (compris entre 0,030 et 0,000 kg/mm²). Les contraintes internes peuvent donc difficilement être mises en évidence, sauf si on les augmente par trempe. Si l'enregistrement de la courbe de traction suit immédiatement la trempe (*fig.* 3), on voit que sa hauteur est considérablement diminuée.

En conclusion, l'anisotropie des coefficients de dilatation, en induisant des contraintes, agit non seulement sur la limite élastique mais également sur l'état de surface des échantillons. Elle renforce les effets de l'attaque thermique en révélant la structure comme le ferait un faible écrouissage (*fig.* 4). Ces phénomènes feront l'objet d'une publication ultérieure qui précisera l'importance respective de l'anisotropie et la modification de l'énergie superficielle sur l'attaque thermique de l'uranium.

(*) Séance du 28 septembre 1959.

([1]) J. Mercier, D. Calais et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 110.

([2]) P. Lacombe et D. Calais, *Deuxième Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, A-CONF-15-P-1259, 1958.

([3]) J. Friedel, *Dislocations interactions and internal strains. Symposium on internal stresses and fatigue in metals* General Motors Research Laboratory, septembre 1958, Detroit, p. 5.

([4]) O. Haase et E. Schmidt, *Z. Physik*, 33, 1925, p. 413.

([5]) C. Crussard, *Rev. Métallurgie*, 1946, p. 307.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mesures photoélectriques en biréfringence d'écoulement.* Note de M. **Harold Wayland**, transmise par M. Gabriel Foëx.

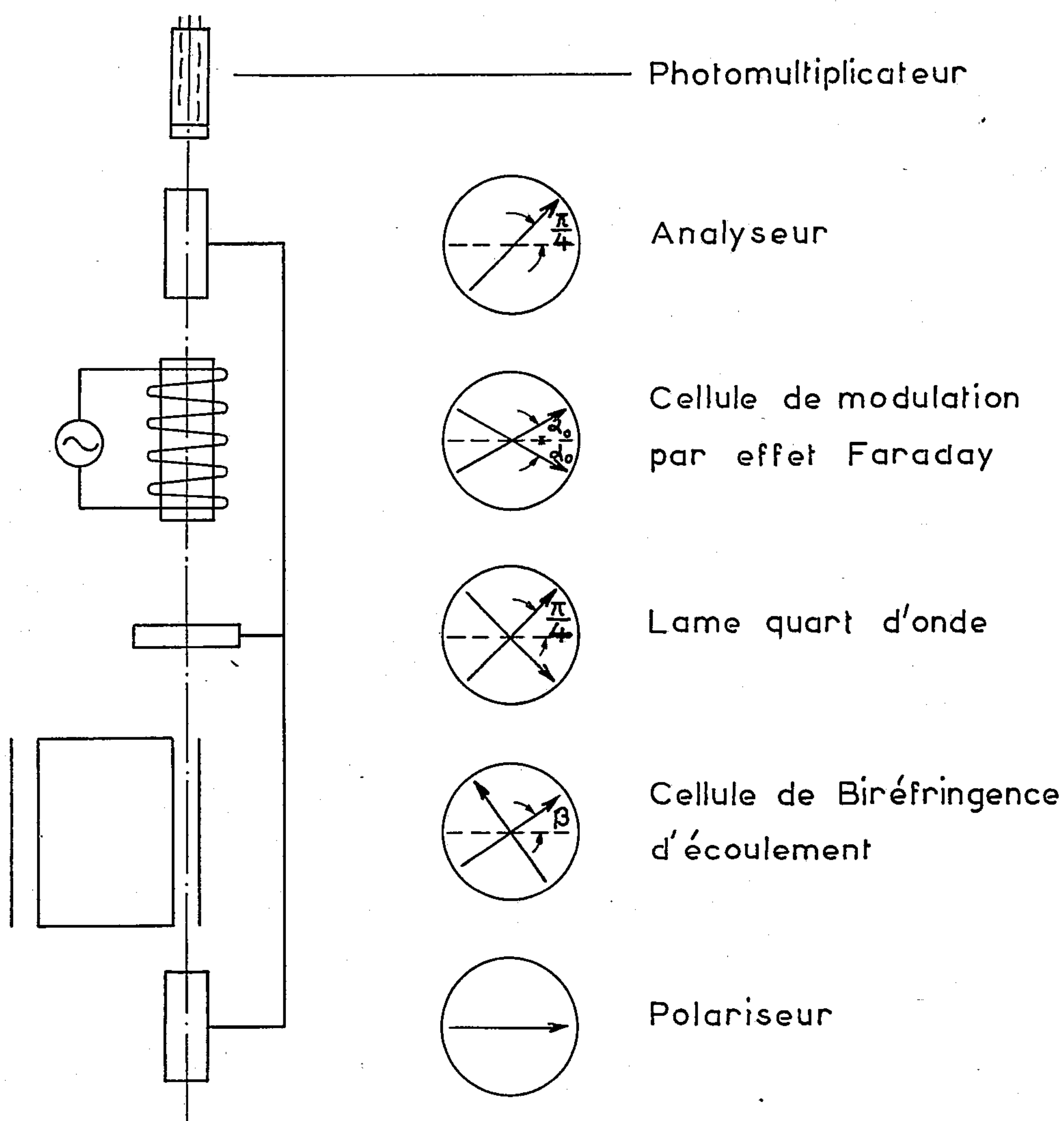
Gillham [1] et Wenking [2] ont montré qu'on peut utiliser l'effet Faraday pour fournir la modulation dans un polarimètre à détection photoélectrique. Dans l'application la plus simple de cette méthode, on impose au plan de polarisation du faisceau lumineux, issu du tube polarimétrique, une oscillation symétrique par rapport à sa position moyenne, au moyen d'une cellule de Faraday excitée par un champ magnétique. Si l'analyseur est à l'extinction en l'absence de modulation, en excitant la cellule de Faraday à la fréquence ν on obtient à la sortie de l'analyseur un signal lumineux sinusoïdal de fréquence 2ν. Une petite rotation β de l'analyseur introduit deux composantes lumineuses nouvelles : l'une, constante, est proportionnelle à $(1 - \cos \beta)$, l'autre, périodique de fréquence ν, est proportionnelle à $\sin \beta$, c'est-à-dire à β lorsque l'écart angulaire est faible. Associé à un amplificateur à courant alternatif accordé sur la fréquence fondamentale, ce dispositif constitue alors une méthode de détection de zéro, fournissant un signal directement proportionnel à l'erreur angulaire. Il est plus avantageux que celui qui utilise la lumière non modulée : en effet, dans ce cas, il faut amplifier en courant continu, et, de plus, le signal varie comme le carré de l'écart angulaire [3].

Dans l'effet Maxwell, la mesure de la biréfringence peut être ramenée à celle d'une rotation optique grâce à une lame quart d'onde (compensateur de Sénarmont); par suite, le système envisagé par Gillham est directement applicable.

Un montage optique approprié permet également au détecteur modulé par effet Faraday de repérer l'angle d'extinction — ce qui est toujours la mesure la plus difficile dans les études de biréfringence d'écoulement — et cela avec une réponse linéaire en fonction de l'angle d'erreur et de la grandeur de la biréfringence, tout comme dans le système à modulation mécanique de Zimm [4]. En outre l'appareil à modulation magnétique est, de beaucoup, le plus simple des deux : il peut être adapté à la cellule de biréfringence d'écoulement classique (rotor intérieur), ce qui permet d'employer des fenêtres de visée de petites dimensions et de réduire les difficultés dues à la biréfringence parasite.

Considérons le dispositif représenté sur la figure. Le polariseur et l'analyseur sont couplés à 45° l'un de l'autre, la lame quart d'onde est orientée de manière que l'un de ses axes soit parallèle au plan de section principale de l'analyseur; ces trois organes peuvent tourner ensemble autour de l'axe constitué par le rayon lumineux. Le milieu biréfringent introduit

le retard δ et l'une de ses lignes neutres forme l'angle β avec le plan de polarisation du faisceau incident. La cellule de Faraday introduit la rotation $\alpha = \alpha_0 \sin \omega t$.



Dispositif de mesure de l'angle d'extinction utilisant un modulateur à cellule de Faraday.

Dans ces conditions, l'intensité lumineuse reçue par le photomultiplicateur est

$$I = \frac{1}{2} I_0 [1 + \sin 2\alpha \sin 2\beta \sin \delta + \frac{1}{2} \cos 2\alpha \sin 4\beta (1 - \cos \delta)].$$

Le cas le plus intéressant est celui où β et δ sont petits; le signal à la fréquence fondamentale est alors contenu dans le terme

$$\frac{1}{2} I_0 \sin 2\beta \sin \delta \sin(2\alpha_0 \sin \omega t)$$

et a pour valeur

$$2 I_0 \beta \delta J_1 (2\alpha_0) \sin \omega t.$$

L'éclairement permanent du photomultiplicateur, approximativement $(1/2) I_0$, est relativement grand, ce qui provoque un bruit de fond important. Le système de Zimm présente le même bruit de fond, mais le signal utile, qui est ici à la fréquence double, a pour valeur : $I_0 \beta \delta \sin 2\omega t$.

Pour obtenir le même rapport signal/bruit de fond dans notre cas il faudrait une amplitude de modulation d'environ 35°. Cette valeur devrait probablement être ramenée à environ 12° pour réduire l'encombrement de l'appareil; il en résulterait ainsi une diminution du signal de 60 %. Cependant on y trouverait encore avantage car le système à modulation magnétique est, nous l'avons vu, d'une plus grande simplicité.

Des expériences préliminaires indiquent que le montage est parfaitement réalisable. La description détaillée de l'appareil et l'analyse des limites d'utilisation seront publiées d'autre part.

(1) E. J. GILLHAM, *Nature*, 178, 1956, p. 1412.

(2) H. WENKING, *Z. Instr.*, 66, 1958, p. 1.

(3) *Cf.* J. BADOZ, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 143 A, pour une discussion des mérites comparés de la détection linéaire et de la détection quadratique.

(4) B. ZIMM, *Rev. Sc. Inst.*, 29, 1958, p. 360.

(*Division of Engineering, California Institute of Technology, Pasadena, California
et Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, France.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la basicité des mélanges d'eau et d'hydrazine.* Note (*) de MM. **Pierre Favier** et **Robert Schaal**, transmise par M. Georges Chaudron.

La fonction d'acidité des solutions aqueuses d'hydrazine est limitée à la valeur H = 15,65, pour une concentration correspondant à peu près au monohydrate. La comparaison avec les fonctions analogues obtenues avec l'éthylènediamine et l'éthanolamine montre qu'elles sont identiques entre elles.

L'emploi de la fonction d'acidité H de mélanges d'eau et de solvants basiques, précédemment définie (1) n'est intéressant que si cette fonction est une propriété générale des différents mélanges basiques et non une propriété particulière de chaque mélange. Pour l'éthylènediamine et l'éthanolamine, les fonctions d'acidité sont identiques (2), mais les expériences effectuées dans l'hydrazine (3) conduisent à des résultats différents pour quelques composés. Nous avons étudié alors systématiquement les mélanges d'eau et d'hydrazine de 0 à 95 % de manière à comparer les différents résultats.

L'hydrazine est un solvant basique, miscible à l'eau en toutes proportions et de fort pouvoir inducteur spécifique ($\varepsilon = 53$). Elle se conduit pratiquement comme une monobase, car sa deuxième constante de basicité est très faible (10^{-15}). Son emploi comme solvant basique serait donc intéressant, si ses propriétés fortement réductrices ne gênaient son utilisation. En particulier, il existe très peu de composés nitrés utilisables dans ce solvant pour en permettre l'étude : tous les dérivés présentant deux groupements nitrés en position méta se décomposent presque instantanément.

Nous n'avons pu utiliser que quatre composés suffisamment stables en solution, sous forme d'ion ou de molécule, pour permettre la mesure spectrophotométrique du rapport $(A^-)/(AH)$, à l'aide d'un spectrophotomètre Jobin-Yvon, suivant les méthodes déjà décrites (2).

Pour le dinitro-3.6 carbazole et le cyanure de *p*-nitrobenzyle, nous n'avons eu aucune autre difficulté, pour déterminer le coefficient d'absorption de la forme ionisée, que celle due à la décomposition propre du solvant, avec apparition de fines bulles sur les parois des cellules. Par contre pour le nitro-3 carbazole et la dinitro-4.4′ diphénylamine, la densité optique maximale est toujours inférieure à celle obtenue dans les autres mélanges. En ajoutant à des mélanges plus riches en hydrazine que 64 % en poids, de petites quantités d'isopropylate de sodium (en solution dans l'isopropanol anhydre), on retrouve le coefficient d'absorption correspondant à la forme ionisée.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — *Dinitro*-3.6 *carbazole* ($\lambda = 4\,900$ Å, $d_m = 0$) :

% poids N_2H_4	20.	25.	30.	35.	40.	45.
d	0,105	0,230	0,602	0,850	1,04	1,14
α	0,091	0,208	0,530	0,731	0,870	1
$\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$	—1	—0,42	+0,05	+0,44	+0,810	-

Cyanure de p-nitrobenzyle ($\lambda = 4\,800$ Å, $d_m = 0$) :

% N_2H_4	20.	25.	30.	35.	40.	50.	60.
d	0,07	0,150	0,280	0,430	0,620	0,790	0,830
α	0,09	0,181	0,338	0,516	0,752	0,955	1
$\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$	—1,05	—0,66	—0,29	+0,05	+0,48	+1,30	-

Nitro-3 *carbazole* ($\lambda = 4\,900$ Å, $d_m = 0,10$).

Pour les calculs du taux d'ionisation α, nous avons pris pour la forme ionisée la valeur maximum obtenue en présence d'isopropylate (valeurs indiquées entre parenthèses).

% N_2H_4	35.	40.	45.	50.	55	60.	65.	70.
d	0,150	0,220	0,350	0,520	0,700	0,880	0,910	0,920
						(0,920)	(1,04)	(1,15)
α	0,045	0,114	0,220	0,410	0,570	0,810	0,920	1
$\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$	-	—0,90	—0,55	—0,18	+0,12	+0,60	+1	-

Dinitro-4.4′ *diphénylamine* ($\lambda = 5\,900$ Å) :

% N_2H_4	35.	40.	45.	50.	55.	60.	65.	70.
d	0,070	0,102	0,215	0,381	0,552	0,720	0,730	0,790
							(0,828)	(0,920)
α	0,076	0,111	0,234	0,415	0,600	0,783	0,903	1
$\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$	—1,07	—0,90	—0,51	—0,15	+0,18	+0,56	+0,95	-

Fonction d'acidité des mélanges d'eau et d'hydrazine. — En partant de la valeur 13,10 pour le pK du dinitrocarbazole, valeur déjà obtenue plusieurs fois, on obtient : cyanure de *p*-nitrobenzyle, pK 13,45 (34 %-N_2H_4); dinitro-4.4′ diphénylamine, pK 14,90 (52 %); nitro-3 carbazole, pK 15,01 (53,5 %).

La fonction d'acidité présente les valeurs suivantes :

% N_2H_4	5.	10.	15.	20.	25.	30.	35.
H	11,18	11,55	11,93	12,20	12,70	13,15	13,54
%	40.	45.	50.	55.	60.	65.	70.
H	13,95	14,31	14,70	15,05	15,38	15,60	15,65

Pour un titre supérieur à 65 %, la fonction H reste constante : aucune différence de basicité n'a pu être constatée entre des mélanges à 65 et

à 95 % alors qu'en présence d'une base plus forte, on peut obtenir un niveau plus élevé (cas du nitrocarbazole).

Comparaison avec l'éthylènediamine et l'éthanolamine. — Les différents résultats obtenus pour ces quatre composés sont essentiellement comparables entre eux (la détermination de la dinitro-4.4' diphénylamine dans l'éthylènediamine nous a conduits à la valeur de 14,97). Par contre les résultats publiés pour le nitrocarbazole et la dinitrodiphénylamine (3) sont beaucoup plus faibles, par suite de l'impossibilité d'obtenir directement ces deux composés sous forme ionisée pratiquement pure dans l'hydrazine. La fonction d'acidité H est identique pour ces trois mélanges basiques et semble donc susceptible d'un emploi très général.

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) R. Schaal, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 719.
(2) F. Masure et R. Schaal, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1138.
(3) N. C. Deno, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2039.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les acétates anhydres et monohydraté de magnésium.* Note de M[mes] **Léone Walter-Lévy**, **Irène Soleilhavoup** et M. **Pieter Maarten de Wolff**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons précédemment établi que la neutralisation partielle de l'acide acétique par la magnésie, en milieu alcoolique à l'ébullition, pouvait conduire à la précipitation des acétates basiques (1), (2). La réaction peut être orientée vers la formation de sels neutres en augmentant l'acidité du milieu. Suivant le degré d'hydratation et la nature des solvants, on peut obtenir un tétrahydrate, un monohydrate ou un sel anhydre. En outre de l'eau introduite éventuellement, celle provenant de la neutralisation elle-même, hydrate le solvant, et d'autant plus que les quantités d'acide et d'oxyde initiales sont plus importantes.

Le sel *anhydre* ne se forme donc qu'en mettant en œuvre de très petites quantités de réactifs dans les milieux où les solubilités sont très faibles, par exemple dans l'acétate d'éthyle et l'alcool isobutylique, il y a lieu de n'utiliser que 0,33 à 1 g de MgO pour 100 ml de solution.

Dans l'acétate d'éthyle la réaction se produit lentement à l'ébullition, ne devenant complète qu'au bout de 45 à 54 h. Suivant le titre en acide, et par suite la température, deux variétés α et β ont été isolées. Elles semblent apparaître indifféremment pour la teneur de 10 % d'acide, à la température de 80°. Si le titre est inférieur, égal par exemple à 5 et 6,6 %, la température d'ébullition étant respectivement 77 et 78°, on obtient la forme β. S'il est supérieur, du moins de 13,3 à 33,3 %, la température s'élevant de 80,5 à 91°, on obtient la forme α.

Il y a lieu de remarquer qu'un excès de magnésie n'a pas fait apparaître de sels basiques, du moins au bout de 54 h. Le sel $4(CH_3COO)_2Mg, Mg(OH)_2$ — caractéristique de la réaction en milieu éthylique (2) — ne se forme que si l'on introduit plus de 10 % d'alcool éthylique dans l'acétate d'éthyle à 5 % d'acide. Au-dessous de cette teneur, la forme β subsiste.

Dans l'alcool isobutylique anhydre à 5 % d'acide, nous avons vu que l'addition de 1 à 2 g de MgO a conduit au sel $4(CH_3COO)_2Mg, MgO, 2H_2O$; 0,33 à 1 g de MgO pour 100 ml donne l'acétate anhydre forme α, à la température de 108°.

En opérant dans l'alcool isobutylique légèrement hydraté, *le monohydrate* $(CH_3COO)_2Mg, H_2O$ prend naissance si 1,66 à 7 g de magnésie réagissent sur 100 ml de solution isobutylique à 5 % d'eau, contenant de 16,6 à 66,6 % d'acide. Au-dessous de 16,6 %, le sel basique $6(CH_3COO)_2Mg, MgO, 8H_2O$ (2) précipite. La vitesse de formation du monohydrate semble un peu moins lente que celle des acétates anhydres. Au bout de 36 h, des préparations pures ont été obtenues par addition de 1,66 à 2 g de magnésie à 100 ml de solution isobutylique titrant 5 % d'eau et 16,6 % d'acide.

Les trois acétates ont été lavés à l'acétate d'éthyle ou l'alcool isobutylique suivant le milieu de leur formation, et séchés à 50 et 75° à poids constant.

La neutralité des sels a été vérifiée en présence de phtaléine du phénol, le dosage du magnésium effectué en transformant les sels en magnésie par thermolyse, celui du carbone et de l'hydrogène par microdosage suivant les méthodes du Laboratoire municipal : par combustion sous courant d'oxygène et absorption du gaz carbonique et de la vapeur d'eau par l'amiante sodée et le perchlorate de magnésium.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

	Mg %		C %		H %		H_2O %	
	théorique.	trouvé.	théorique.	trouvé.	théorique.	trouvé.	théorique.	trouvé.
Sel anhydre :								
Forme α....	17,08	17,33	33,72	33,31	4,25	4,19	–	–
Forme β....	17,08	17,00	33,72	33,72	4,25	3,98	–	–
Monohydrate...	15,16	15,37	29,94	29,12	5,03	5,02	11,23	11,52

Les courbes thermogravimétriques accusent, pour les sels anhydres, deux paliers s'étendant l'un de 25 à 225°, et l'autre au-dessus de 250°. Ils sont relatifs aux zones d'existence du sel anhydre et de la magnésie. Le passage de l'un à l'autre est rapide.

Dans le cas du monohydrate, on observe un palier intermédiaire de 200 à 300° qui indique la transformation du monohydrate en sel anhydre, forme α. La perte de poids correspondante a permis de doser directement l'eau du monohydrate.

La forme α apparaît encore par décomposition thermique, de 160 à 250°, du tétrahydrate, qui se forme normalement par voie aqueuse [3].

Les diagrammes de rayons X ont permis de déterminer les distances réticulaires, les intensités correspondantes et les systèmes cristallins des trois sels.

Acétates anhydres, forme α : 8,95 FF; 6,97 f; 6,22 m; 5,63 fff; 5,51 fff; 5,28 ff; 5,17 fff; 5,02 fff; 4,69 ff; 4,67 ff; 4,54 fff; 4,22 ff; 4,12 fff; 3,81 m; 3,74 f; 3,70 ff; 3,64 ff; 3,55 ff; 3,48 m; 3,46 m; 3,38 f; 3,21 fff; 3,16 f; 3,09 fff; 3,04 fff; 3,00 fff; 2,90 f; 2,86 fff; 2,84 ff; 2,80 ff; 2,72 ff; 2,64 ff; 2,62 ff; 2,58 f; 2,57 m; 2,52 fff; 2,48 fff; 2,44 ff; 2,41 fff; 2,39 fff; 2,36 fff; 2,30 fff; 2,27 fff; 2,23 ff; 2,22 ff; 2,18 ff; 2,15 fff; 2,14 fff; 2,09 fff; 2,07 ff; 2,06 fff; 2,04 fff; 2,03 fff; 2,01 ff; 2,00 fff; 1,98 ff; 1,95 ff; 1,92 fff; 1,91 ff; 1,88 fff; 1,85 fff; 1,84 fff; 1,80 fff; 1,78 fff; 1,76 fff; 1,74 fff; 1,73 fff; 1,71 fff; 1,70 ff; 1,68 fff; 1,66 ff; 1,65 fff; 1,63 fff; 1,60 fff; 1,59 fff; 1,57 fff; 1,55 fff; 1,54 ff; 1,52 fff; 1,51 fff; 1,50 fff; 1,48 fff; 1,45 ff; 1,44 fff; 1,35 fff.

Forme β : 11,89 ff; 10,20 F; 8,33 m; 7,24 m; 6,21 ff; 5,95 m; 5,80 ff; 5,52 f; 5,28 ff; 5,12 ff; 4,96 fff; 4,42 ff; 4,18 f; 4,01 ff; 3,97 fff; 3,93 ff; 3,89 fff; 3,85 fff; 3,81 ff; 3,78 fff; 3,71 ff; 3,56 fff; 3,49 ff; 3,46 ff; 3,42 f; 3,23 ff; 3,21 f; 3,15 fff; 3,05 fff; 2,94 ff; 2,85 fff; 2,81 fff; 2,77 ff; 2,64 fff; 2,57 f; 2,51 ff; 2,47 fff; 2,45 fff; 2,43 ff; 2,39 ff; 2,38 ff; 2,37 fff; 2,35 ff; 2,31 ff; 2,30 fff; 2,26 fff; 2,25 fff; 2,24 fff; 2,21 fff; 2,18 fff; 2,13 ff; 2,11 fff; 2,07 fff; 2,06 fff; 2,04 ff; 2,02 fff; 2,00 fff; 1,98 fff; 1,96 ff; 1,95 fff; 1,92 ff; 1,90 ff; 1,88 fff; 1,87 fff; 1,86 fff; 1,84 fff; 1,83 ff; 1,82 fff; 1,78 fff; 1,74 ff; 1,73 fff; 1,72 fff; 1,70 fff; 1,66 fff; 1,64 fff; 1,62 fff; 1,60 ff; 1,58 fff; 1,55 fff; 1,53 ff; 1,52 fff; 1,51 fff; 1,49 fff; 1,45 fff.

Acétate monohydraté : 9,76 ff; 8,76 FF; 6,22 ff; 5,50 f; 5,30 ff; 4,38 ff; 4,11 fff; 3,93 fff; 3,65 ff; 3,52 m; 3,50 fff; 3,32 ff; 3,27 m; 3,15 fff; 3,01 ff; 2,94 fff; 2,88 m; 2,86 fff; 2,79 fff; 2,74 fff; 2,63 fff; 2,61 fff; 2,59 f; 2,54 ff; 2,45 f; 2,41 ff; 2,33 ff; 2,29 fff; 2,23 fff; 2,20 ff; 2,16 ff; 2,11 ff; 2,06 ff; 2,01 fff; 1,98 ff; 1,95 ff; 1,92 fff; 1,89 fff; 1,87 fff; 1,83 ff; 1,79 ff; 1,76 fff; 1,68 fff; 1,64 fff; 1,63 fff; 1,62 fff; 1,58 fff; 1,55 fff; 1,53 ff; 1,50 ff; 1,48 fff; 1,45 fff; 1,42 fff; 1,41 fff; 1,22 fff.

Les distances réticulaires de l'acétate monohydraté sont celles données par Hanawalt pour un acétate anhydre ([4]).

La forme α est orthorhombique : $a = 11,27$ Å; $b = 15,04$ Å; $c = 10,99$ Å En admettant 12 molécules par maille la densité calculée est de 1,522.

La forme β est triclinique : $a = 10,34$ Å; $b = 12,95$ Å; $c = 7,726$ Å; $\alpha = 112^{o},02$; $\beta = 94^{o},53$; $\gamma = 95^{o},80$. Si la maille comporte 6 molécules, le calcul de la densité donne 1,505.

Le monohydrate est orthorhombique : $a = 11,74$ Å; $b = 17,54$ Å; $c = 6,65$ Å. Avec 8 molécules par maille la densité devient 1,549.

Les densités réelles, respectivement égales à 1,507, 1,502 et 1,555 sont en assez bon accord avec les valeurs calculées.

Nous avons donc pu mettre en évidence et définir par leur composition chimique, leur thermolyse, leurs distances réticulaires et leurs systèmes cristallins, un monohydrate $(CH_3COO)_2Mg, H_2O$, jusqu'ici considéré comme un sel anhydre, et deux variétés allotropiques α et β de l'acétate $(CH_3COO)_2Mg$.

([1]) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 614.
([2]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1592.
([3]) En milieu éthylique hydraté, après dessiccation, nous avons pu mettre en évidence une deuxième variété allotropique du tétrahydrate.
([4]) Hanawalt, Rinnand et Frevel, *Ind. Eng. Chem.*, 10, 1938, p. 457.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence de composés de type pyrochlore dans les systèmes zircone-oxyde de terre rare et sur leur transformation ordre-désordre.* Note de Mme **Monique Perez y Jorba** et MM. **Robert Collongues** et **Jean Lefèvre**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'existence des composés de type pyrochlore de formule générale A_2O_3, $2BO_2$ (ou $A_2B_2O_7$) a été mise en évidence par Roth (¹). Nous avons préparé les composés $La_2Zr_2O_7$, $Ce_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$, $Sm_2Zr_2O_7$ et $Gd_2Zr_2O_7$ formés entre la zircone et différents oxydes de terres rares en utilisant la méthode de coprécipitation à l'état amorphe décrite dans nos précé-

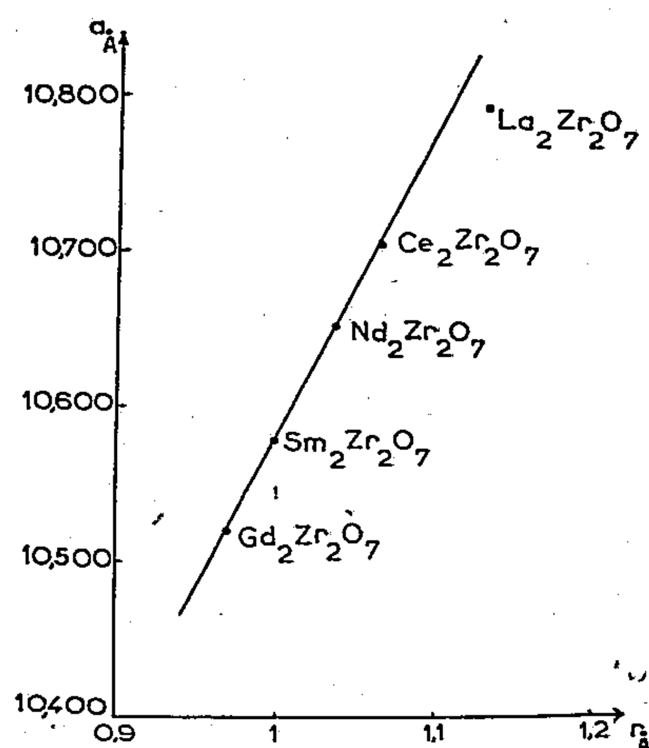


Fig. 1.

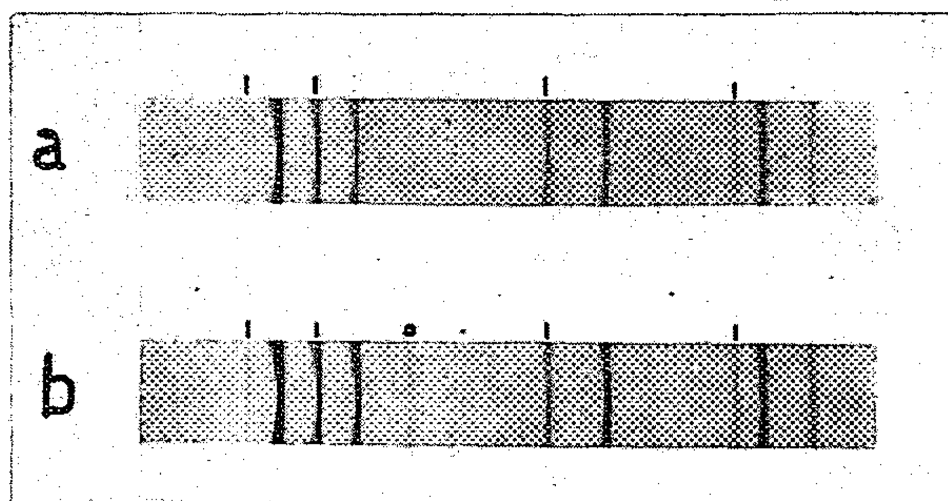


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation du paramètre cristallin des composés pyrochlore $A_2Zr_2O_7$ en fonction du rayon ionique de l'élément trivalent A.

Fig. 2. — Diagramme Debye-Scherrer du composé $Gd_2Zr_2O_7$ à l'état désordonné (*a*) et à l'état ordonné (*b*).
|, étalon NaCl; •, raie supplémentaire.

dentes publications (²), (³), (⁴).

Dans cette Note nous nous proposons de décrire les principales propriétés de ces composés et, en particulier, leur transformation ordre-désordre.

Les diagrammes de Debye-Scherrer des différents composés préparés sont extrêmement voisins. Ils se distinguent des diagrammes des solutions solides cubiques de type fluorine telles que la solution solide ZrO_2-La_2O_3 (zircone stabilisée) (⁵) par l'apparition d'un système de raies supplémentaires de faible intensité correspondant à un accroissement de la périodicité de la structure.

Le paramètre cristallin de ces composés est une fonction linéaire du rayon ionique de l'élément des terres rares (*fig.* 1). Nous avons mesuré leurs températures de fusion à l'aide du four à images (four à concentra-

tion de rayonnement). Les températures de fusion augmentent avec le numéro atomique de l'élément trivalent.

Composés...	$La_2Zr_2O_7$.	$Nd_2Zr_2O_7$.	$Sm_2Zr_2O_7$.	$Gd_2Zr_2O_7$.
t_f°C................	2 180	2 280	2 400	2 500

Les composés de type pyrochlore sont des composés non stœchiométriques et leur domaine d'homogénéité s'étend de part et d'autre de la composition $A_2Zr_2O_7$.

L'analogie entre les structures de types fluorine et pyrochlore nous a incités à envisager les relations entre les phases solution solide cubique ZrO_2-A_2O_3 et les phases non stœchiométriques $A_2Zr_2O_7$.

Nos expériences ont porté principalement sur le système ZrO_2-Gd_2O_3. Par chauffage du composé $Gd_2Zr_2O_7$ au-dessus de 1550° suivi de trempe, on observe la disparition des raies supplémentaires caractéristiques de la

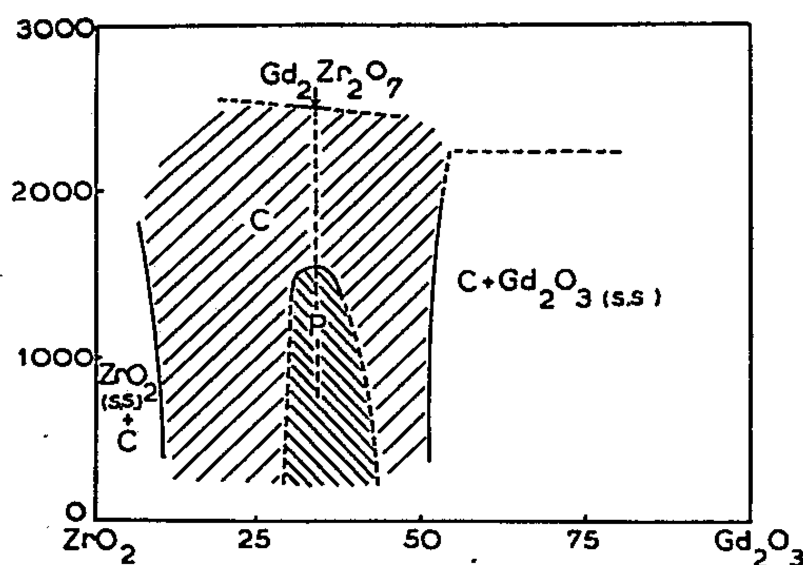


Fig. 3. — Diagramme d'équilibre du système ZrO_2-Gd_2O_3 au voisinage de la composition $Gd_2Zr_2O_7$.

structure pyrochlore. Le diagramme obtenu est celui d'une solution solide cubique de type fluorine (*fig.* 2). Par recuit à une température inférieure : 1400°, les raies supplémentaires réapparaissent sur le diagramme.

Le composé $Gd_2Zr_2O_7$ subit donc une transformation ordre-désordre. A haute température la phase désordonnée est de type fluorine, les ions Zr^{4+} et Gd^{3+} sont répartis au hasard dans les positions cationiques de la structure; à plus basse température, ces ions adoptent la répartition ordonnée de la structure pyrochlore.

Pour le composé $Gd_2Zr_2O_7$ la température de transition est voisine de 1550°. De part et d'autre de la composition stœchiométrique cette température de transition s'abaisse, elle est voisine de 1500° pour la phase contenant 31,5 % Gd_2O_3 et de 1400° environ pour la phase contenant 37,5 % moles Gd_2O_3.

Le domaine d'homogénéité de la phase pyrochlore s'étend à 1450° de 31 à 37 % moles Gd_2O_3; de part et d'autre apparaît la solution solide cubique. Les deux domaines sont séparés par la ligne de transformation ordre-désordre (*fig.* 3).

Dans les systèmes ZrO_2-La_2O_3, ZrO_2-Nd_2O_3 et ZrO_2-Sm_2O_3 la phase ordonnée pyrochlore est stable jusqu'à la température de fusion. C'est seulement pour des compositions éloignées de la composition stœchiométrique que la structure désordonnée apparaît. Au contraire, dans le système ZrO_2-Yb_2O_3, il n'existe pas de composé de type pyrochlore : la phase désordonnée de type fluorine est stable jusqu'à la température de fusion.

Ces résultats montrent que l'existence et la stabilité des composés pyrochlore des systèmes ZrO_2-A_2O_3 (A, terre rare) dépendent essentiellement du rayon ionique du cation trivalent.

Systèmes...	ZrO_2-La_2O_3.	ZrO_2-Nd_2O_3.	ZrO_2-Sm_2O_3.	ZrO_2-Gd_2O_3.	ZrO_2-Yb_2O_3.
r^{3+} (Å)...	1,14	1,04	1	0,97	0,86
	Composé pyrochlore stable jusqu'à la température de fusion			Transformation ordre-désordre à 1550° de la phase pyrochlore	Pas de phase pyrochlore

A la suite de ces expériences nous avons pu préciser les diagrammes d'équilibre zircone-oxydes de terres rares. Nos résultats feront l'objet d'une prochaine publication.

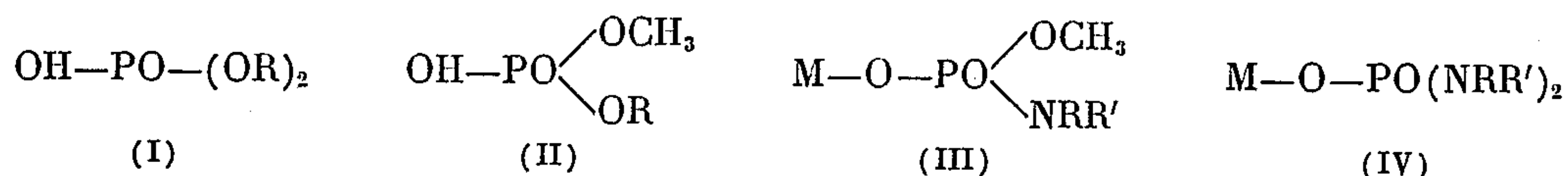
(1) R. ROTH, *J. Research Natl. Bureau of Standards*, 56, 1956, p. 1.
(2) J. STOCKER et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 431.
(3) J. STOCKER, M. MOSER et R. COLLONGUES, *Colloque national sur la Chimie des hautes températures*, Paris, 1957, p. 39.
(4) M. PEREZ Y JORBA, J. LEFÈVRE et R. COLLONGUES, *XVIIe Congrès International de Chimie pure et appliquée*, Munich, 1959.
(5) F. TROMBE et M. FOËX, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 254.
(6) J. J. CASEY, L. KATZ et W. C. ORR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2187.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des amides et des diamides de l'acide orthophosphorique.* Note (*) de MM. **Jean Cheymol, Pierre Chabrier, Mohamed Selim** et **Thuong Nguyen Thanh**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les esters méthylphosphoramidés et les esters diméthylphosphoramidés réagissent sur la triméthylamine pour conduire à des sels de tétraméthylammonium.

Dans des Notes précédentes [1], [2] nous avons indiqué des méthodes de préparation des diesters symétriques (I) et des diesters mixtes (II) de l'acide orthophosphorique renfermant un groupement « méthyle ».

Dans cette Note, nous décrivons la préparation de sels de monoesters phosphoramidés (III) et de phosphorodiamides symétriques (IV).



Les procédés de préparation des composés de la forme (III) et de la forme (IV) s'inspirent de ceux utilisés pour obtenir les composés des types (I) et (II).

1. Monoesters phosphoramidés (III). — Ces composés s'obtiennent en deux étapes.

1° *Diesters méthyliques de phosphoramides* (V). — Ces substances ont été préparées par action de 1 mol de chlorure de l'acide diméthylphosphorique sur 2 mol d'une amine secondaire en milieu éthéré anhydre. Le mélange des réactifs s'effectue entre 5 et 10°. On abandonne une nuit, on élimine par filtration le chlorhydrate de l'amine, on chasse l'éther et l'on isole le diester méthylique phosphoramidé formé par distillation sous pression réduite.

Le tableau A donne les points d'ébullition et les indices de réfraction des composés obtenus.

Tableau A.

$(CH_3O)_2PONRR'$
(V)

—NRR'.	É (°C/mm).	n_D^{25}.
$—N(CH_3)_2$ (*).....	78-79/15	1,4175
$—N(C_2H_5)_2$ (*)....	92/15	1,4240
$—N(C_3H_7)_2$.......	112/15	1,4300
$—N(C_4H_9)_2$ (*)....	96/15	1,4355
$—N(C_8H_{17})_2$......	156-157/1	1,4420
—N⟨ ⟩......	119/15	1,4528
—N⟨ ⟩O....	96/1	1,4530

(*) Composé connu.

2° *Esters méthyliques des amidophosphates de tétraméthylammonium.* — Ces composés (III) se préparent en faisant réagir un ester méthylique de phosphoramide (V) sur un léger excès de triméthylamine en solution acétonique. La réaction s'effectue en tube scellé avec de bons rendements vers 60-70°, sa vitesse dépend de l'amine engagée. Le tableau B indique les points de fusion des sels d'ammonium quaternaire obtenus.

TABLEAU B.

$(CH_3)_4NOPO\langle^{OCH_3}_{NRR'}$

(III)

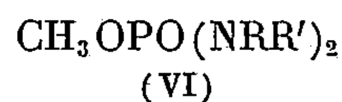
—NRR'.	F (°C).	—NRR'.	F (°C).
$-N(CH_3)_2$	221	$-N(C_8H_{17})_2$	186
$-N(C_2H_5)_2$	231-232	—N⟨ ⟩..........	212
$-N(C_3H_7)_2$	245	—N⟨ ⟩O.........	177

Les monoesters de l'acide amidophosphorique qu'on peut libérer de leurs sels par passage d'une solution aqueuse ou hydroalcoolique des composés (III) sur une résine échangeuse de cations sont très acidolabiles et s'hydrolysent rapidement en conduisant aux monoesters.

2. PHOSPHORODIAMIDES (SELS) (IV). — Ces substances ont été, jusqu'ici, préparées à l'état de sels de tétraméthylammonium par un procédé voisin de celui qui nous a conduits aux sels des esters monoamidés (III). On part du dichlorure de l'acide méthylphosphorique au lieu de partir du chlorure de l'acide diméthylphosphorique. Toutefois, la réaction donnant naissance aux composés (VI) est plus lente que dans le cas des composés (V).

Le sel d'ammonium (IV) se forme également beaucoup plus lentement que les composés (III) et les rendements sont, en général, moins bons. Les tableaux C et D donnent les points d'ébullition ou de fusion des composés (VI) et (IV) préparés.

TABLEAU C.



$CH_3OPO(NRR')_2$

(VI)

—NRR'.	É (°C/mm).	F (°C).	n_D^{25}.
$-N(CH_3)_2$ (*)............	49-50/1	-	1,4368
$-N(C_2H_5)_2$..............	96/1	-	1,4410
$-N(C_3H_7)_2$..............	107/1 (en se décomposant)	-	-
$-N(C_4H_9)_2$..............	Se décompose	-	-
$-N(C_8H_{17})_2$.............	»	-	-
—N⟨ ⟩..............	125/1	-	1,4872
—N⟨ ⟩O............	-	46-48	-

(*) Composé connu.

TABLEAU D.

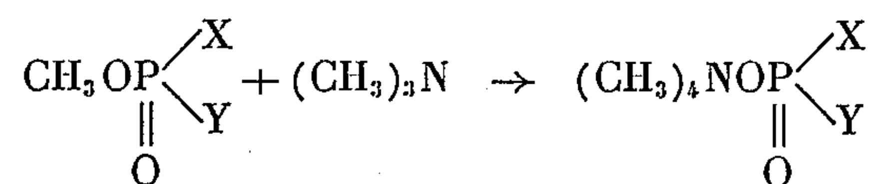


$(CH_3)_4NOPO(NRR')_2$.

(IV)

—NRR'.	F (°C).	—NRR'.	F (°C).
$-N(CH_3)_2$..........	180-182	$-N(C_8H_{17})_2$........	320
$-N(C_2H_5)_2$.........	222	$-N\langle\quad\rangle$........	300-303
$-N(C_3H_7)_2$.........	308-309	$-N\langle\quad\rangle O$.......	257-259
$-N(C_4H_9)_2$.........	257-258		

Ces nouveaux exemples montrent le caractère de généralité de la réaction



$$CH_3OP(=O)\langle^{X}_{Y} + (CH_3)_3N \rightarrow (CH_3)_4NOP(=O)\langle^{X}_{Y}$$

L'étude des propriétés physiques et chimiques (hydrolyse, formation de dérivés, etc.) des composés décrits dans cette Note fera l'objet de prochaines publications.

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) P. CHABRIER et M. SELIM, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2730.

(2) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, M. SELIM et P. LEDUC, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1014.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation d'un phosphate de glucose cyclique à sept chaînons*. Note de Mme **Patricia Szabó** et M. **Ladislas Szabó**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La formation de phosphates cycliques de glucides sous l'influence du dicyclohexylcarbodiimide et la transformation du 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 3.5-phosphate cyclique en 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 3.6-phosphate sont décrites.

Pour faciliter l'interprétation des résultats obtenus lors de l'hydrolyse de substances d'origine naturelle contenant des résidus phosphoriques, nous avons cherché à établir les conditions dans lesquelles les phosphates cycliques de glucides se forment et examiné si, en plus de phosphates cycliques à cinq et à six chaînons, des phosphates cycliques à sept chaînons peuvent également être obtenus.

Des phosphates cycliques peuvent être formés par traitement de monophosphates, dont la molécule contient un groupe hydroxyle dans une position stériquement favorable, avec un réactif déshydratant. Ainsi, Khorana et ses collaborateurs [1] utilisant le dicyclohexylcarbodiimide (DCC), ont développé une méthode générale pour former des phosphates cycliques à cinq, six et sept chaînons et formulé quelques règles concernant la formation de phosphates cycliques. Ils constatent que : 1° lorsque la formation de phosphates cycliques de cinq et six chaînons est également possible, seul le phosphate cyclique à cinq chaînons est formé; 2° les phosphates cycliques à cinq chaînons peuvent être distingués d'autres phosphates cycliques par le fait qu'eux seuls réagissent avec le DCC pour donner des N-phosphorylurées; 3° les phosphates cycliques à six chaînons peuvent réagir avec le DCC, mais le produit de la réaction est un pyrophosphate et celui-ci ne se forme qu'en milieu anhydre.

Pour l'étude de la cyclisation de phosphates de glucides nous avons choisi les 3-,5- et 6-phosphates du 1.2-O-isopropylidène glucofuranose et pour pouvoir identifier les phosphates cycliques formés, nous avons synthétisé les 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 3.5- et 3.6-phosphates cycliques.

Le 3.5-phosphate cyclique a été obtenu à partir du 1.2-O-isopropylidène 6-benzyl glucofuranose [2]. La phosphorylation de ce corps par le monophénylphosphorodichloridate en milieu pyridinique anhydre donne le 1.2-O-isopropylidène 6-benzyl glucofuranose 3.5-phénylphosphate dont le groupe phényle peut être enlevé par un traitement alcalin; on obtient ainsi le 1.2-O-isopropylidène 6-benzyl glucofuranose 3.5-phosphate, isolé sous forme de son sel cristallin de cyclohexylammonium (F 185-200° déc.) ($C_{22}H_{34}NO_8P$, calculé %, C 56,05; H 7,22; N 2,97; trouvé %, C 55,85; H 7,21; N 3,07). Le groupe benzyle est enlevé de ce corps par hydrogé-

nolyse en présence d'un catalyseur de palladium et l'on isole alors le sel de cyclohexylammonium du 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 3.5-phosphate cyclique (F 180-190° déc.) ($C_{15}H_{28}NO_8P$, calculé %, C 47,24; H 7,34; N 3,67; trouvé %, C 47.46; H 7,30; N 3,75).

Le 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 3.6-phosphate cyclique est préparé à partir du 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 5-nitrate ([3]). La phosphorylation de ce corps par le monophénylphosphorodichloridate donne le 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 5-nitrate 3.6-phénylphosphate. Partant de ce dérivé, on peut obtenir le 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 3.6-phosphate soit en enlevant le groupe phényle et le groupe nitrate en même temps par hydrogénolyse, isolant alors le phosphate cyclique sous forme de son sel d'ammonium (F 160-170° déc.) ($C_9H_{18}NO_8P$, calculé %, C 36,12; H 6,02; N 4,69; trouvé %, C 36,29; H 5,96; N 4,62), ou encore on peut éliminer d'abord le groupe phényle par un traitement alcalin, isolant le 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 5-nitrate 3.6-phosphate cyclique sous forme de son sel de cyclohexylammonium (F 197-205° déc.) ($C_{15}H_{27}N_2O_{10}P$, calculé %, C 42,25; H 6,33; N 6,57; trouvé % C 42, 32; H 6,29; N 6,53) dont l'hydrogénation fournit le 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 3.6-phosphate cyclique, isolé sous forme de son sel de cyclohexylammonium ($C_{15}H_{28}NO_8P$, calculé %, C 47,24; H 7,34; N 3,67; trouvé %, C 47,07; H 7,20; N 3,81). Les 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 3.5- et 3.6-phosphates cycliques peuvent être distingués l'un de l'autre par la chromatographie sur papier. Les R_f du 3.6-phosphate sont 0,72 et 0,59 et du 3.5-phosphate sont 0,77 et 0,67 dans les solvants isopropanol : ammoniaque concentrée : eau : 7 : 1 : 2 et 8 : 1 : 1 : respectivement.

Quant aux monophosphates du 1.2-O-isopropylidène glucofuranose les 3- et 6-phosphates sont connus ([4]), ([5]) et nous avons synthétisé le 5-phosphate à partir du 1.2-O-isopropylidène 3.6-di-O-acétyl glucofuranose ([6]). Le traitement de ce corps par le diphénylphosphorochloridate donne le 1.2-O-isopropylidène 3.6-di-O-acétyl glucofuranose 5-diphénylphosphate (F 94-95°) ($C_{25}H_{29}O_{11}P$, calculé %, C 55,97; H 5,41; P 5,78; trouvé %, C 56,03; H 5,39; P 5,66), dont l'hydrogénolyse en présence de platine d'Adams enlève les deux groupes phényles et un traitement avec de l'ammoniac en solution méthanolique les deux groupes acétyles, fournissant le 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 5-phosphate qu'on peut isoler sous forme de sel de cyclohexylammonium cristallin ($C_{21}H_{43}N_2O_9P$, calculé %, C 50,60; H 8,63; N 5,62; P 6,22; trouvé %, C 50,67; H 8,55; N 5,73; P 6,28).

Pour l'étude de la cyclisation, nous avons traité les monophosphates du 1.2-O-isopropylidène glucofuranose par le DCC dans la pyridine aqueuse selon la méthode de Khorana ([1]).

Par la cyclisation du 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 5-phosphate on pourrait théoriquement obtenir deux phosphates cycliques : le 5.6-phosphate à cinq chaînons et le 3.5-phosphate à six chaînons. De même deux

phosphates cycliques pourraient être formés à partir du 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 6-phosphate : le 5.6-phosphate à cinq chaînons et le 3.6-phosphate à sept chaînons. Selon les principes énoncés par Khorana, on ne devrait obtenir dans le premier cas que le phosphate cyclique à cinq chaînons; ceci a été confirmé par nos expériences. Le fait qu'on n'obtient dans le deuxième cas que le phosphate cyclique à cinq chaînons nous permet de modifier la conclusion de Khorana en disant que lorsque la formation simultanée de phosphates cycliques de cinq, six et sept chaînons est possible, seul le phosphate cyclique à cinq chaînons est formé.

Le 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 3-phosphate pourrait se cycliser pour donner soit un phosphate cyclique à six chaînons, le 3.5-phosphate, soit un phosphate cyclique à sept chaînons, le 3.6-phosphate. Lors du traitement de ce monophosphate par le DCC il s'est formé d'abord une substance ayant les mêmes R_f que le 3.5-phosphate cyclique. En prolongeant le temps de la réaction, la quantité de cette substance a diminué et une autre substance, celle-ci ayant les mêmes caractéristiques que le 3.6-phosphate, est apparue. Après une période de réaction prolongée et en présence d'un excès de DCC ce dernier était le seul phosphate cyclique présent. Nous l'avons isolé et prouvé qu'il s'agit du 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 3.6-phosphate cyclique.

Pour confirmer la suite des réactions proposées, nous avons alors traité le 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 3.5-phosphate cyclique par le DCC et observé la transformation de celui-ci en 1.2-O-isopropylidène glucofuranose 3.6-phosphate cyclique.

Ces expériences démontrent que contrairement aux postulats de Khorana [1] un phosphate cyclique à six chaînons peut réagir avec le DCC dans la pyridine aqueuse pour donner d'autres phosphates cycliques si la conformation de la molécule s'y prête.

(1) H. G. Khorana, G. M. Tener, R. S. Wright et J. G. Moffatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 430.
(2) H. Ohle et K. Tessmar, *Ber.*, 71, 1938, p. 1843.
(3) D. J. Bell, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 859 et 1553.
(4) D. Brown, F. Hayes et A. R. Todd, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 936.
(5) E. E. Percival et E. G. V. Percival, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 874.
(6) K. Freudenberg et K. von Oertzen, *Ann. Chem.*, 574, 1951, p. 37.

(*Centre de Recherches de Physiologie et Biochimie cellulaires, Laboratoire de Chimie organique, 16 bis, avenue Paul-Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de* Dictyonema *dans le Trémadoc de l'Anti-Atlas (Maroc).* Note (*) de M. **Jacques Destombes** et Mlle **Solange Willefert**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Découverte dans l'Anti-Atlas de *Dictyonema flabelliforme*, caractérisant le Trémadoc.

La présence du Trémadoc dans l'Anti-Atlas est connue depuis 1955, dans la partie centrale du jbel Bani, à l'Est d'Agdz, où le gisement dit du « pont du Tansikht » a fourni des trilobites géants : *Parapilekia olesnaensis* Ruzicka, *Platypeltoides crofti* Callaway, *Asaphopsis* sp., *Asaphellus* cf. *homphrayi* Salter du Trémadoc supérieur ([1]).

C'est à une quarantaine de kilomètres à l'Est-Nord-Est de ce gisement, près de Nekob, à l'extrême base des schistes verts ordoviciens, que l'un de nous (J. D.) vient de découvrir des *Dictyonema.*

Une coupe nord-sud passant par Imi n'Ousdiden (461-433,5; jbel Sarhro 3-4) et Ajmou n'Aït Messaoud (463-428; jbel Sarhro 7-8) montre la succession stratigraphique suivante de bas en haut :

a. grès et quartzites massifs de l'Acadien, formant le défilé d'Imi n'Ousdiden;

b. grès verts en plaquettes, tendres, micacés, formant une combe, puissants d'une trentaine de mètres, et comportant quelques lentilles de calcaire lumachellique vers le haut, avec *Bailiella levyi* Mun. Chalm. et Berg.;

c. grès quartzeux à stratification entrecroisée et grès sableux jaunâtres et blancs, d'une dizaine de mètres de puissance, formant la dernière barre gréseuse faiblement marquée dans la topographie;

d. schistes vert-olive, micacés, fins (schistes des feijas externes de G. Choubert), très puissants, comportant à 15 m au-dessus de *c* un gisement à *Dictyonema* ($x = 461,4$; $y = 432,2$; jbel Sarhro 3-4) affleurant le long d'une terrasse quaternaire entaillée par l'oued descendant d'Imi n'Ousdiden. Des petits lits de tufs pyroclastiques s'interstratifient avec les lits schisteux à *Dictyonema.*

La position des grands trilobites du « pont du Tansikht », dans cette coupe, serait à environ 25 à 35 m au-dessus des *Dictyonema.*

Ceux-ci ont montré les espèces et sous-espèces suivantes (dét. S. W.) : *Dictyonema flabelliforme norvegicum* Kjerulf, *D. flabelliforme flabelliforme* Eichwald, *D. flabelliforme multithecatum* Bulman, ainsi qu'une forme intermédiaire entre *D. flabelliforme anglicum* Bulman et *multithecatum.*

Cette association indique le sommet de la zone 1 de Miss G. Elles, c'est-à-dire la partie supérieure du Trémadoc inférieur que *D. flabelliforme norvegicum* caractérise dans les pays nordiques (Norvège) ([2]), en Grande-Bretagne ([3]) et en Belgique ([4]). Dans la région d'Oslo ([2]) on trouve, en

effet, avec cette sous-espèce, *D. flabelliforme multithecatum* et, un peu au-dessus, *D. flabelliforme anglicum* que nous n'avons pas ici de façon certaine : l'intervalle entre les branches (environ trois fois la largeur de ces dernières) et le nombre des dissépiments au centimètre (4 à 6 dans nos échantillons) sont intermédiaires entre ceux de *D. flabelliforme anglicum* et *D. flabelliforme multithecatum.*

La présence de la partie supérieure du Trémadoc inférieur à *Dictyonema* dans l'Anti-Atlas permet de serrer de plus près la limite entre le Cambrien et l'Ordovicien. Celle-ci se situe entre le dernier gisement à *Bailiella,* qui appartiendrait à un niveau supérieur à l'Acadien moyen, et le niveau à *Dictyonema,* c'est-à-dire dans une série de 30 m qui n'a pas encore livré de faune, mais dans laquelle on peut espérer trouver un équivalent du Postdamien et du Trémadoc inférieur.

Pour l'instant, la présence de ces *Dictyonema,* dont c'est à notre connaissance la première mention au Maroc et en Afrique du Nord, étend sensiblement la localisation géographique du Trémadoc dans l'Anti-Atlas.

Dans le bassin méditerranéen, si l'existence de *Dictyonema flabelliforme* semble encore hypothétique en Sardaigne [4], il n'en est pas de même en Turquie où I. Yalcinlar [6] en a signalé récemment.

(*) Séance du 31 août 1959.

(1) G. CHOUBERT, J. HINDERMEYER et P. HUPÉ, *Comptes rendus,* 241, 1955, p. 1592.

(2) O. M. B. BULMAN, *Norsk geologisk tidsskrift,* Bind. 33, 1-2, 1954, p. 1-40.

(3) O. M. B. BULMAN, *Paleontographical Society,* 1925-1927.

(4) M. LECOMPTE, *Inst. Roy. Sc. nat. Belgique,* B, 25, n° 45, 1949.

(5) J. M. GRAULICH, *Boll. della Soc. geol. Ital.,* 72, 1953, p. 5. L'espèce y avait été signalée par M. TARRICO, *Boll. della Soc. geol. Ital.,* 39, 1920.

(6) *C. R. somm. Soc. géol. Fr.,* fasc. 6, 1959, p. 156.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

AÉRONOMIE. — *Nuages artificiels de sodium. Vitesse du vent, turbulence et densité de la haute atmosphère.* Note de M. **Jacques-Émile Blamont**, transmise par M. André Danjon.

Deux nuages artificiels de sodium ont été émis dans la haute atmosphère au moyen de fusées *Véronique*. L'observation des déformations de ces nuages permet d'étudier la vitesse des vents, la turbulence et la densité de la haute atmosphère.

Deux expériences de projection de sodium dans l'atmosphère au moyen de fusées *Véronique* ont eu lieu en Algérie, l'une au crépuscule du soir, le 10 mars 1959 où la fusée culmina à l'altitude de 127 km, l'autre au crépuscule du matin, le 12 mars où la fusée culmina à l'altitude de 180 km. Le sodium a été projeté, selon la méthode courante [1], de façon continue. Un nuage visible dû à la résonance optique des atomes de sodium excités par la lumière solaire a été formé à la montée et à la descente au-dessus de l'altitude de 90 km. Le météore a persisté environ 30 mn et a disparu par suite des conditions d'éclairement.

Le groupe du Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure s'était proposé de mesurer en fonction de l'altitude : d'une part la *vitesse du vent* et la *densité* par l'observation des déformations du nuage dans le temps; d'autre part, la *température* et la *réactivité avec le sodium* par des mesures interférométriques. Dans la présente Note sont exposés le principe des expériences et quelques résultats préliminaires de l'analyse des mesures du premier groupe.

1. Trois postes d'observation, α, β, γ étaient placés aux sommets d'un triangle grossièrement équilatéral de 110 km de côté. Le quatrième poste, α',

Mesure des vitesses des vents.

Altitude (km)	98,2	105,6	107,9	117
Vitesse du vent (km/h)	80	200	95	220
Direction du vent	NO-SE	S-N	N-S	SE-NO

était situé à 8,650 km du poste α. En chaque poste était placée une caméra O.M.E.R.A. (distance focale, 20 cm; rapport d'ouverture, $f/2$; champ, 32°; film Tri X Kodak). Des signaux de synchronisation à la voix, émis de l'un des postes, permettaient aux quatre postes de prendre simultanément (précision, 1/5e de seconde) des photographies, en moyenne trois par minute, avec des temps de pose variant de 1 à 30 s. Les étoiles qui apparaissent sur les clichés les plus exposés permettent d'obtenir la direction de visée. La meilleure méthode d'étude de la géométrie compliquée du nuage nous semble la photogrammétrie stéréoscopique, procédé analogue à la restitution d'un relief à partir de deux photographies aériennes. Cette méthode nous a été proposée par l'Institut Géographique National qui a participé au dépouillement des données au moyen d'un appareil Poivilliers

et en utilisant uniquement les clichés pris de la base courte $\alpha\alpha'$. Les deux nuages avaient un aspect très différent. Dans l'expérience du 10 mars, le nuage au-dessous de 100 km ressemblait à un cumulus avec des flocons dont le diamètre était de l'ordre de 500 m à 1 km. Au-dessus de 102 km, le nuage avait un aspect lisse. Le tableau I indique la vitesse et la direction du vent en fonction de l'altitude. Il apparaît ainsi deux régions distinctes, l'une *instable* où le vent est faible; l'autre, *stable*, où les cisaillements sont importants. La limite des deux zones, voisine de l'altitude d'émission de la raie 5 577 Å de O [I] du ciel nocturne, est peut-être liée à l'inversion du gradient de température à une altitude un peu inférieure.

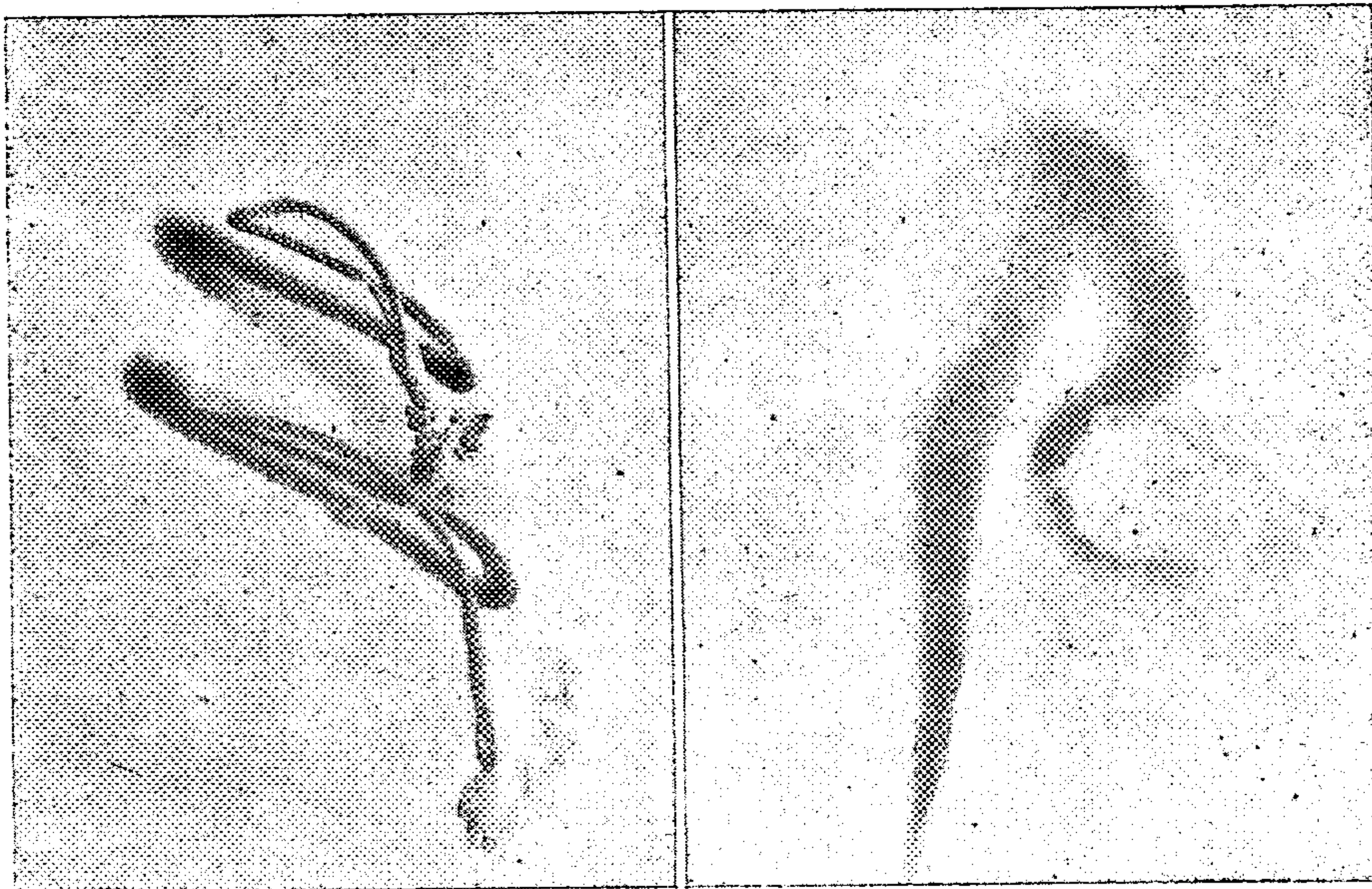


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Cliché du premier nuage.
Fig. 2. — Cliché du deuxième nuage.

Dans l'expérience du 12 mars, au contraire, la forme du nuage ne présente ni turbulence au-dessous de 100 km, ni cisaillement au-dessus de 100 km. D'autres expériences devront décider si l'heure du lancer (matin et soir) est responsable de ces différences.

2. Les photographies successives montrent que la largeur de la traînée augmente dans le temps par suite de la diffusion des atomes de sodium dans l'atmosphère. Cette diffusion se fait d'autant plus vite que la densité de l'atmosphère est moins élevée. Donc l'étude de la largeur du nuage permet de déterminer le coefficient de diffusion D du sodium et, par suite, la densité.

Après une première phase de détente, phase *rapide*, pendant laquelle les atomes de sodium parviennent à l'équilibre thermique avec l'atmosphère environnante, nous admettons que la distribution $n(r)$ des atomes de sodium dans un plan horizontal est une gaussienne de largeur L_0

petite : e^{-r^2/L_0^2}. La théorie de la diffusion montre qu'à un instant ultérieur, la distribution des atomes de sodium est toujours une gaussienne et que la courbe représentant L^2 en fonction du temps est une droite de pente 4 D, ce qui permet de déterminer D. La difficulté consiste à mesurer et à définir la largeur L puisque, par suite de l'absorption et de la diffusion multiple de la lumière de résonance dans le nuage, l'intensité de la lumière émise n'est pas directement proportionnelle à la densité des atomes. Nous avons, dans une première approximation, négligé cet effet et défini L à une certaine altitude comme la distance des points du nuage où l'intensité est réduite à $1/e$ de l'intensité au point le plus brillant à cette altitude.

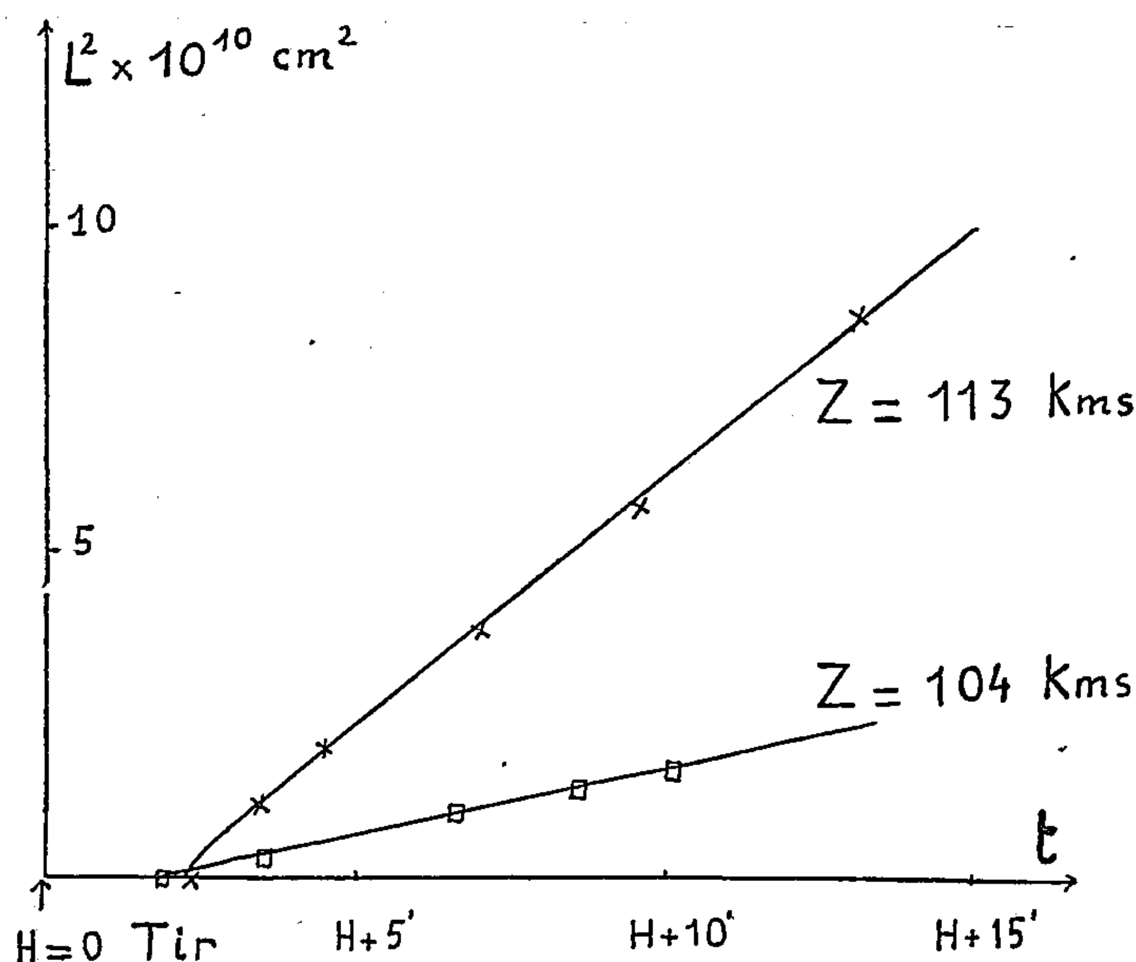


Fig. 3. — Mesure de D.

Le résultat des mesures pour des points d'altitude 104 et 113 km est porté sur la figure 3. Le rapport des deux pentes correspondant au rapport des deux densités est égal à 3,6, en excellent accord avec les mesures de densité par d'autres méthodes ([2]).

La section efficace de collision, déduite de ces valeurs de D, est

$$\sigma^2 = 1,2.10^{-16}\ \text{cm}^2,$$

valeur non déraisonnable.

([1]) H. D. EDWARDS, J. F. BEDINGER et E. R. MANRING, *Emission from a sodium cloud artificially produced by means of a rocket*, The Airglow and Aurorae : a symposium held at Belfast in September 1955.

([2]) H. E. LAGOW, R. HOROVITZ et J. AINSWORTH, *Rocket measurements of the Arctic Upper Atmosphere*, I. G. Y. Rocket Report Series, n° 1, 30 juillet 1958.

BOTANIQUE. — *Polyploïdie expérimentale chez* Plantago coronopus *L. Autotétraploïdie.* Note de M. **Robert Gorenflot**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'autotétraploïdie expérimentale se traduit par une augmentation de la taille des cellules adultes et des pièces florales, mais n'entraîne pas de gigantisme. Elle s'oppose à l'allotétraploïdie naturelle qui a pour conséquence la petitesse des appareils végétatifs et reproducteurs sans influer sensiblement sur la dimension des cellules.

L'étude de formes polyploïdes de *P. coronopus* découvertes dans le bassin méditerranéen (Algérie, Corse, Grèce, Palestine) devait nous révéler, chez cette espèce, une allotétraploïdie naturelle assez particulière. Ces formes à $2n = 20$ sont toujours petites, annuelles et localisées dans les régions basses, tandis que les formes diploïdes correspondantes sont souvent très grandes, toujours vivaces et se rencontrent en montagne comme en plaine (1). Les populations naturelles n'ayant jamais fourni d'individus autopolyploïdes, leur synthèse devenait nécessaire dans le but de rechercher l'influence respective de l'allo — et de l'autopolyploïdie au sein d'une espèce déterminée.

1. *Le matériel et les techniques d'étude.* — Afin de diminuer l'amplitude de variation importante qui rend délicate, chez *P. coronopus*, toute comparaison entre individus diploïdes et tétraploïdes, c'est une forme assez stable de la sous-espèce *eucoronopus* Pilger qui sert de sujet. Les graines récoltées sur un échantillon déterminé sont à l'origine des expériences dont nous rapportons les résultats.

La colchicine est utilisée comme substance mitoclasique. Le trempage de graines dans des solutions de concentrations variées (0,1, 0,2 et 0,4 %) pendant des périodes allant de deux à six jours n'a pas, jusqu'à présent, donné de résultats. En revanche, le badigeonnage du bourgeon terminal de jeunes plantules a permis l'obtention d'individus tétraploïdes. Le traitement est appliqué au stade cotylédons étalés. Un premier badigeonnage avec une solution gélosée de colchicine à 2 % pratiqué trois jours après la sortie de terre des plantules est suivi d'un second cinq jours plus tard.

2. *Caractères comparés des autotétraploïdes et des diploïdes.* — A l'âge de quatre mois les individus tétraploïdes sont sensiblement comparables aux individus diploïdes qui ont subi l'action de la colchicine sans doubler leur stock chromosomique et aux témoins. La taille des feuilles, comme celle des inflorescences, ne permet pas de les distinguer. En revanche, la largeur du rachis foliaire et le diamètre des épis sont plus importants chez les tétraploïdes. De même, leurs feuilles sont beaucoup plus épaisses.

Les caractères les plus intéressants à considérer sont ceux des pièces florales. Les bractées, les sépales antérieurs et postérieurs des invividus

à $2n = 20$ (*fig.* 1, 2 et 3) sont plus développés que ceux de tous les témoins quelle que soit l'amplitude de variation de ces derniers (*fig.* 10, 11 et 12 : bractées et sépales du témoin de plus grande taille; *fig.* 13, 14 et 15, du témoin de plus petite taille). Il en est de même pour la corolle, les anthères et le pistil.

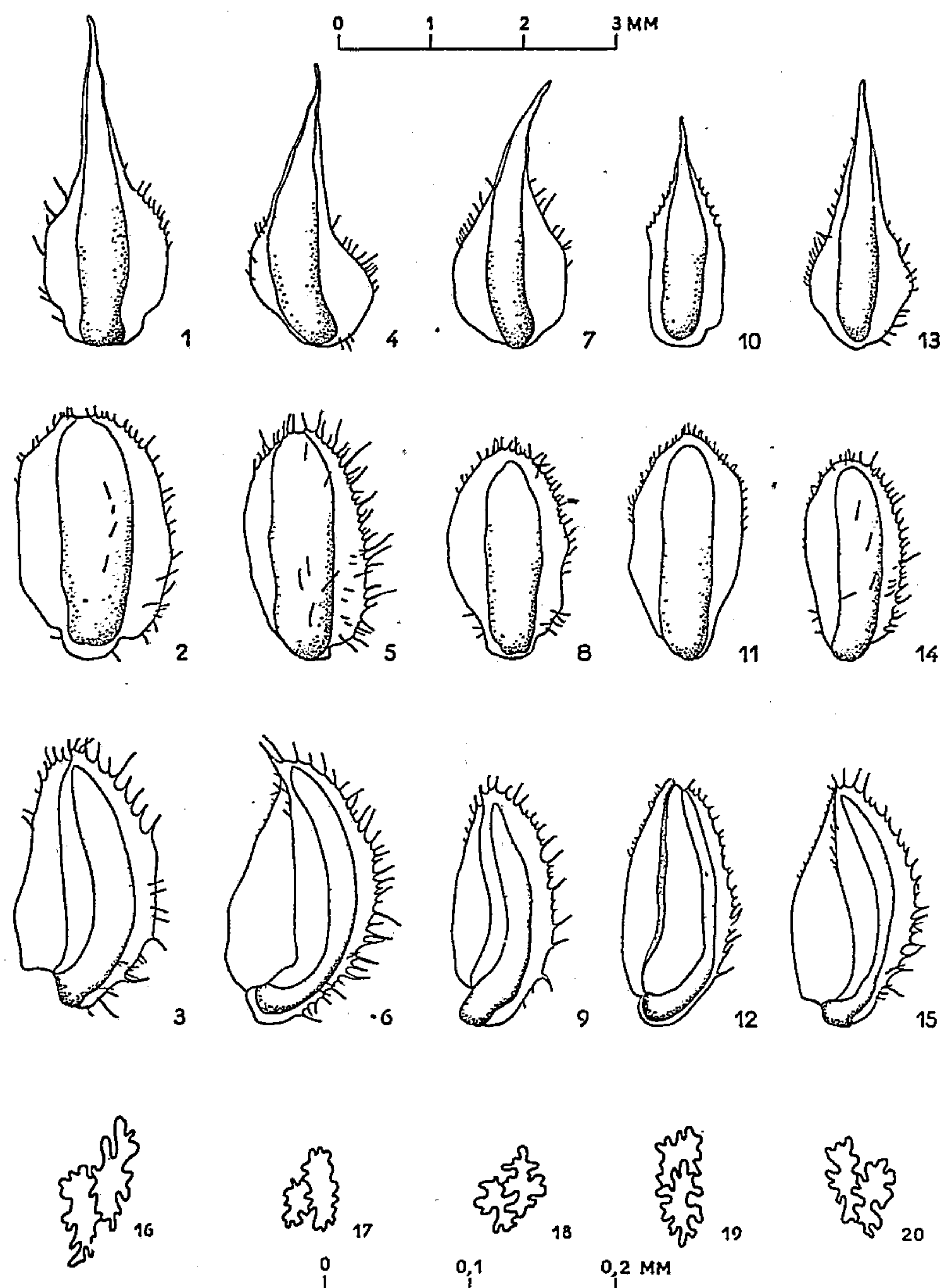


Fig. 1, 4, 7, 10 et 13 : Bractées. — Fig. 2, 5, 8, 11 et 14 : Sépales antérieurs. — Fig. 3, 6, 9, 12 et 15 : Sépales postérieurs d'un autotétraploïde artificiel (*fig.* 1, 2 et 3), d'un gros individu diploïde traité par la colchicine (*fig.* 4, 5 et 6), d'un petit individu diploïde également traité (*fig.* 7, 8 et 9) et de deux témoins diploïdes, l'un très développé (*fig.* 10, 11 et 12), l'autre beaucoup plus petit (*fig.* 13, 14 et 15). — Fig. 16, 17, 18, 19 et 20 : Cellules épidermiques de lame bractéale chez les individus des figures précédentes disposées de gauche à droite dans le même ordre que les pièces florales.

La comparaison entre individus tétraploïdes et sujets traités par la colchicine mais demeurés diploïdes confirme encore l'influence de l'autopolyploïdie sur la dimension des pièces florales (*fig.* 4, 5 et 6 : bractées et sépales du sujet diploïde de plus grande taille; *fig.* 7, 8 et 9 : du sujet de

plus petite taille). Néanmoins, il semble que la colchicine ait une action stimulante sur le développement de toutes les pièces florales.

L'action de l'autopolyploïdie sur la taille des grains de pollen est peu sensible.

A l'échelle cellulaire, la comparaison entre individus tétraploïdes, sujets diploïdes et témoins diploïdes se révèle particulièrement intéressante comme le montrent les figures 16, 17, 18, 19 et 20 relatives aux cellules épidermiques des lames bractéales. L'autopolyploïdie entraîne une augmentation sensible des dimensions cellulaires. Ce résultat est confirmé par l'examen des stomates foliaires. En effet, pour les cinq individus envisagés plus haut, les longueurs moyennes des cellules stomatiques sont : tétraploïde, 55 μ; diploïdes ayant subi l'action de colchicine, 40 μ et 35 μ; témoins, 30 μ.

3. *Conclusions.* — L'autotétraploïdie se manifeste chez *P. coronopus* par une augmentation de la taille des cellules adultes beaucoup plus sensible au niveau de l'appareil végétatif qu'à celui de l'appareil reproducteur. Dans le cas présent, si des mensurations de stomates pourraient guider dans la recherche de formes autopolyploïdes, celle des grains de pollen ne permettrait pas de conclure utilement.

Sur les organes, le doublement du stock chromosomique a une action moins importante. Aucun cas de gigantisme caractérisé n'a été observé, jusqu'à présent, dans la lignée étudiée.

L'autotétraploïdie artificielle décrite s'oppose très nettement à l'allotétraploïdie naturelle puisque ce second phénomène se traduit toujours par l'existence d'appareils végétatifs et reproducteurs plus petits que ceux des formes diploïdes alors qu'à l'échelle cellulaire il n'y a pas de grandes différences de taille entre individus diploïdes et individus allotétraploïdes.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2482; 238, 1954, p. 505 et 930.

(*Laboratoire de Biologie végétale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ALGOLOGIE. — *Sur les premiers stades de développement des œufs de* Cystoseira *(Fucales).* Note de Mlle **Monique Guern**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude des premiers stades de développement des œufs de *Cystoseira* permet de distinguer dans ce genre deux groupes principaux, caractérisés par l'apparition chez l'un de huit rhizoïdes primaires à un pôle de l'embryon, chez l'autre de quatre seulement. Cette distinction d'ordre embryologique se trouve confirmée par d'autres caractères, relatifs à la reproduction et à la morphologie de l'appareil végétatif.

Le genre *Cystoseira* C. Ag. est représenté aussi bien dans l'Atlantique que dans la Méditerranée par d'assez nombreuses espèces. Celles propres à cette dernière semblent dériver des espèces atlantiques qui, en pénétrant dans la Méditerranée, ont évolué pour donner naissance à d'autres espèces d'autant plus différentes de la forme atlantique originelle qu'elles vivent plus éloignées du Détroit de Gibraltar (J. Feldmann) ([1]).

Bien que le genre soit demeuré relativement homogène, les différences entre ses composantes spécifiques sont parfois considérables et les caractères morphologiques et anatomiques ne permettent pas toujours de préciser exactement les affinités qui peuvent exister entre elles.

Chez d'autres Fucales, comme chez les *Sargassum* en particulier, présentant, comme les *Cystoseira*, une diversité morphologique considérable, les auteurs japonais et entre autres S. Inoh ([2]), ont montré l'importance que peuvent avoir les caractères embryologiques, et notamment le nombre des rhizoïdes primaires apparaissant chez l'embryon, pour déterminer les affinités des espèces et la phylogénie du groupe.

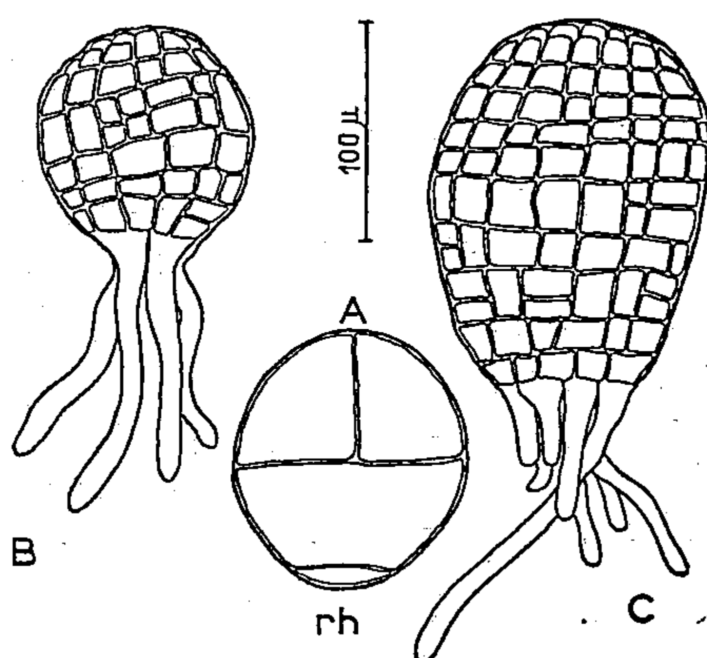
Le mode de développement des œufs de *Cystoseira* n'a guère été étudié que par Dodel-Port ([3]) chez *C. barbata* où il a observé quatre rhizoïdes primaires tandis que Valiante ([4]) en signale huit chez un *Cystoseira* du Golfe de Naples dont il ne précise pas l'espèce. Il semblait donc exister chez les *Cystoseira* comme chez les *Sargassum* des différences dans les premiers stades de développement des œufs et il était donc intéressant de vérifier ces observations et de les étendre aux nombreuses espèces qui peuplent les côtes de France.

Chez les *Cystoseira*, anthéridies e oogones se trouvent réunis dans les mêmes conceptacles et la fécondation s'effectue au moment même de l'émission des oosphères. Cette émission peut être facilement obtenue au laboratoire : il suffit de laisser séjourner un moment à l'air des rameaux portant des conceptacles arrivés à maturité, puis de les réimmerger dans le récipient de culture : boîte de Pétri remplie d'eau de mer par exemple.

C'est ainsi que j'ai étudié à Banyuls-sur-Mer (Pyrénées-Orientales) : *Cystoseira mediterranea* Sauv., *C. cæspitosa* Sauv., *C. elegans* Sauv., *C. barbata* J. Ag., *C. crinita* (Desf.) Bory, *C. fimbriata* (Desf.) Bory,

C. discors (L.) C. Ag., et à Roscoff (Finistère) : *C. tamariscifolia* (Huds.) Papenfuss, *C. granulata* (L.) C. Ag., *C. baccata* (Gmel.) Silva, *C. myriophylloides* Sauv., *C. fœniculacea* (L.) Grev.

Le début de la segmentation s'effectue normalement dans le même ordre pour tous les œufs étudiés : une première cloison médiane sépare deux cellules. Dans l'une de celles-ci, une seconde cloison parallèle isole à l'un des pôles une petite cellule beaucoup moins riche en plastes que le reste de l'œuf : la cellule rhizoïdale; dans l'autre, au contraire, la division se fait perpendiculairement (*fig.* A).



A. *Cystoseira mediterranea* Sauv., début de la segmentation de l'œuf; rh, cellule rhizoïdale.
B. *idem*, embryon âgé de trois jours.
C. *Cystoseira fimbriata* (Desf.) Bory, embryon âgé de trois jours.

Mais, tandis qu'il apparaît huit rhizoïdes primaires chez deux espèces de la Méditerranée, *C. fimbriata* et *C. discors*, et chez deux espèces de l'Atlantique, *C. fœniculacea* et *C. myriophylloides*, il en apparaît quatre seulement chez toutes les autres espèces.

Chez ces dernières, dont *C. mediterranea* (*fig.* B) peut être pris comme type, les oosphères sont petites et sphériques (110 µ de diamètre). Elles sont émises nues, les enveloppes de l'oogone demeurant dans le conceptacle. Leur fécondation est immédiate, les œufs tombent au fond du récipient de culture et s'entourent d'une épaisse membrane de fécondation qui se gélifie extérieurement et les fixe solidement au substrat.

Chez les espèces du type *C. fimbriata*, dont les embryons possèdent huit rhizoïdes, l'oosphère émise est beaucoup plus grosse, ovoïde (180 × 120 µ), entourée d'une épaisse enveloppe mucilagineuse qui représente une partie de la triple membrane de l'oogone : mésochiton et endochiton. Le mésochiton, gonflé et gélifié, demeure adhérent au réceptacle par un pédicelle mucilagineux. Il maintient les œufs, puis les embryons groupés autour de la plante mère pendant quelques jours. Tant que cette gangue n'est pas détruite, on peut observer, flottant entre l'endochiton et l'œuf, puis l'embryon, les sept noyaux surnuméraires expulsés du cytoplasme de

l'oogone lors de sa maturation en oosphère. C'est seulement lorsque les rhizoïdes ont commencé à s'allonger que la plantule est libérée; elle tombe alors sur le substrat auquel elle adhère par ses rhizoïdes.

Les deux groupes de *Cystoseira*, caractérisés chacun par le nombre de leurs rhizoïdes primaires, se distinguent en outre par d'autres caractères. Les anthérozoïdes de *C. mediterranea* et de toutes les espèces de son groupe sont pourvus d'un stigma vivement coloré en orangé, tandis que chez les espèces du groupe du *C. fimbriata*, les anthérozoïdes ne présentent pas ce stigma pigmenté, comme l'avait déjà constaté Sauvageau (5).

Enfin, le port même de ces plantes à cellules mâles incolores et à embryons pourvus de huit rhizoïdes suffit à les distinguer parmi les autres espèces : leur fronde, toujours caespiteuse, jamais feuillée, à rameaux jeunes plus ou moins nettement foliacés, offre un aspect particulier.

Toutes ces différences, dans une série de caractères relatifs à la reproduction aussi bien qu'à la morphologie, coïncident donc avec une importante différence dans les caractères embryologiques; il est par conséquent possible de distinguer, à l'intérieur du genre *Cystoseira*, deux groupes d'espèces nettement séparés l'un de l'autre : l'un ayant pour type *C. mediterranea*, caractérisé par des embryons à quatre rhizoïdes primaires; l'autre ayant pour type *C. fimbriata* à huit rhizoïdes primaires.

(1) *Rapports et Procès-verbaux des Réunions de la Commission internationale pour l'exploration scientifique de la mer Méditerranée*, septembre 1958, p. 515.

(2) *Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Sendai*, Japan, 4 (Biol.), n° 5, 1930, p. 423-438; *Journ. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ.*, 5, n° 1, 1932, p. 125-133.

(3) *Biologische Fragmente*, Cassel, 1885.

(4) *Fauna u. Flora d. Golfes v. Neapel*, 7, 1883.

(5) *Bull. Stat. Biol. Arcachon*, 14e année, 1912, p. 133-556.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Ammoniogenèse et protéolyse dans les ensilages d'aliments du bétail.* Note de M. **Robert Bonnet** et Mlle **Amédée Rousset**, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons vu (1) qu'au cours de la conservation par ensilage de fourrages verts et de produits riches en sucres réducteurs, les molécules protéiques sont généralement remaniées. Il y a une libération de chaînes peptidiques et d'acides aminés conduisant à une augmentation de la teneur en azote soluble. Cette dégradation s'accompagne-t-elle d'une production d'ammoniaque ? C'est ce que nous avons recherché et nous rapportons, dans le tableau suivant, nos résultats expérimentaux :

		N_{NH_3} pour 100 N total.					
		ensil. ordinaire		ensil. HCl		ensil. HCOOH	
Matériel.	initial	moy.	max.	moy.	max.	moy.	max.
Luzerne	0	16,6	27	4	9	4,4	16
Feuilles de trèfle	0	11,4	15,6	5,4	6,9	4,5	12,4
Herbes de prairie nº 7	0	19	29	2,8	15	2,7	11
Ray-grass	0	17,5	17,7	5,4	6,4	9,1	12,5
Cossettes épuisées de betteraves sucrières	0	2,1	6,3	0	–	0,6	3,4
Pommes de terres cuites	2,3	8,2	10,4	2	4,3	2	3,9
Pommes de terres crues	0	18	28	9,7	17	11,6	18,2
Betteraves sucrières	0	4,3	7,3	2,5	4,4	3,7	7,7

Dans tous les ensilages ordinaires de fourrages verts, l'ammoniaque peut se former en quantité importante; l'addition de HCl ou HCOOH inhibe fortement la production de ce composé. Ainsi, avec les herbes de prairies naturelles nº 7, l'azote de NH_3 tombe de 19 à moins de 3 % de l'azote total, en passant de l'ensilage ordinaire à l'ensilage aux acides. Avec les ensilages de pommes de terre cuites, l'addition de HCl ou HCOOH supprime l'ammoniogenèse. Par contre, le coefficient de protéolyse passe de 4,40 dans l'ensilage ordinaire des herbes de prairies nº 7 à 2,70 dans l'ensilage HCl et 3,2 dans l'ensilage HCOOH; c'est dire que l'addition d'acide agit moins intensément sur la dégradation des chaînes protéiques que sur l'ammoniogenèse. Nous mettons ainsi en évidence, dans l'ensilage, l'autonomie des deux phénomènes : protéolyse et ammoniogenèse, qui apparaissent souvent confondus ou, au moins, intimement associés. L'autonomie de ces deux réactions a d'ailleurs été démontrée par Terroine et Lauresco (2) dans une étude sur la formation de l'ammoniaque au cours des processus digestifs chez les Monogastriques et les Polygastriques. Dans l'ensilage, comme au cours des processus digestifs chez les Polygastriques, la production de l'ammoniaque est due, pour sa plus grande part, à l'activité bactérienne; la part inhérente à la protéolyse est faible. De plus, dans les

matériaux riches en amides, telles que les pommes de terre crues, la suppression de l'activité bactérienne par addition d'un acide n'empêche pas une libération d'ammoniaque relativement importante (10 % de l'azote total contre 18 %); il y a, dans ces cas, une forte action enzymatique des désamidases.

Donc, l'addition de HCl ou HCOOH au matériel à ensiler a une forte action inhibitrice sur la formation d'ammoniaque; mais son action sur la protéolyse est beaucoup moins intense. Les deux processus : ammoniogenèse et protéolyse, ne sont pas parallèles.

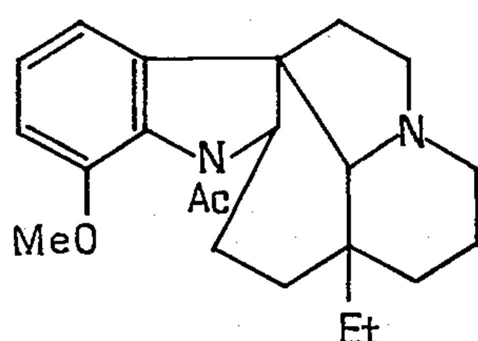
(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 925.
(2) E.-F. Terroine et C. Lauresco, *Arch. int. Physiol.*, 42, 1935, p. 205.

PHYTOCHIMIE. — *Sur la constitution de quatre alcaloïdes isolés des écorces de l'*Hunteria eburnea *Pichon, l'éburnamine, l'iso-éburnamine, l'éburnaménine et l'éburnamonine.* Note (*) de MM. **Frédérick Bartlett**, **William I. Taylor** et **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

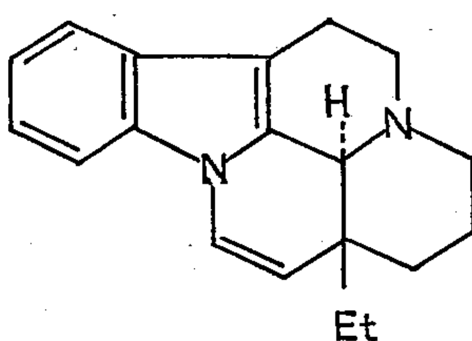
Les auteurs font connaître les constantes et les valeurs analytiques de quatre des alcaloïdes qu'ils ont découverts dans les écorces de l'*Hunteria eburnea* Pichon : l'éburnamine, l'iso-éburnamine, l'éburnaménine et l'éburnamonine. Ils ont pu mettre en évidence les relations réciproques de ces quatre alcaloïdes et montrer qu'ils appartiennent à un type nouveau d'alcaloïdes indoliques pentacycliques.

L'étude chimique des écorces d'*Hunteria eburnea* Pichon [1] a été entreprise à la suite de la découverte par l'un de nous de l'activité pharmacologique de ces écorces [2] qui nous ont été procurées par M. le Professeur Aubreville.

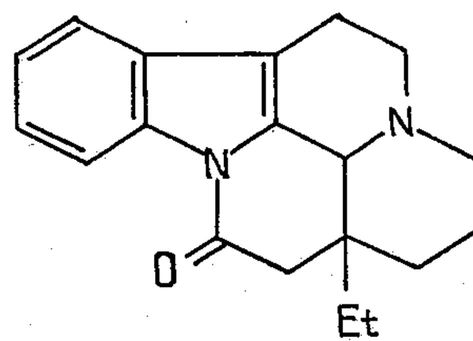
Une chromatographie soignée des bases tertiaires brutes a permis d'isoler l'éburnaménine amorphe (II), $C_{19}H_{22}N_2$, picrate F 196°, $[\alpha]_D^{25}$ + 183° ($CHCl_3$) [λ_{max} 223 mμ (ε 23 200), 258 (29 200), 301 (7 600)]; l'éburnamonine (III), $C_{19}H_{22}ON_2$, F 183°, $[\alpha]_D^{26}$ + 89° ($CHCl_3$) [λ_{max} 241 mμ (ε 19 800), 268 (10 200), 296 (4 800), 302 (4 800)]; l'éburnamine (IV), $C_{19}H_{24}ON_2$, F 181° (hydrate F 105-110°), $[\alpha]_D^{26}$ — 93° ($CHCl_3$), [λ_{max} 229 mμ (ε 33 800), 276 (8 400), 282 (8 100)] et l'isoéburnamine (IV), $C_{19}H_{24}ON_2$, F 217-220°, $[\alpha]_D^{26}$ + 111° ($CHCl_3$).



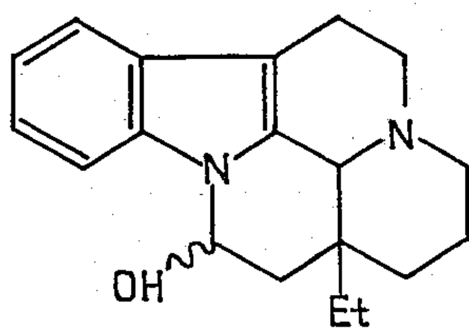
(I)



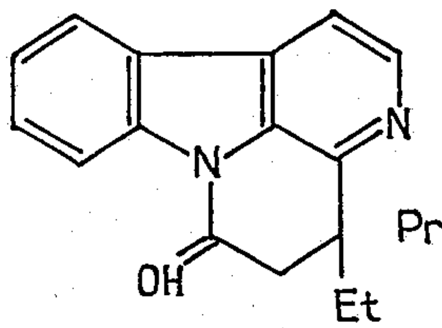
(II)



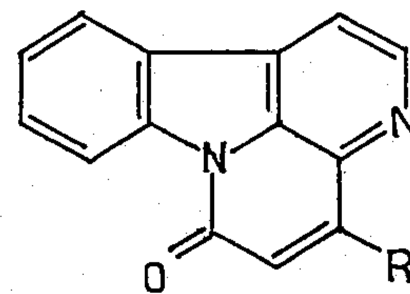
(III)



(IV)



(V)



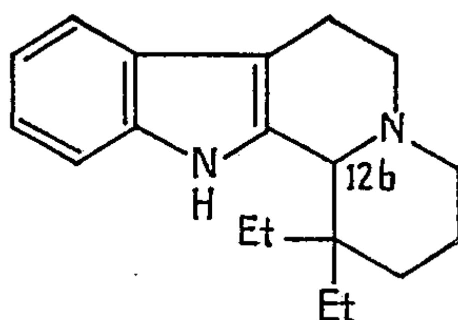
(VI) R = Et
(VII) R = Pr

Les relations réciproques entre ces quatre alcaloïdes découlent des observations suivantes : 1° la déshydratation catalytique par voie acide tant de l'éburnamine (IV) que de son isomère a donné une seule et même oléfine, l'éburnaménine (II); 2° l'oxydation chromique des deux alcools

correspondants (IV) a conduit à une seule et même lactame, l'éburnamonine (III); 3° la réduction de l'éburnamonine par l'hydrure de lithium et d'aluminium a fourni la dihydroéburnaménine en même temps qu'un mélange des composés hydroxylés (IV).

L'examen des quatre bases tertiaires isolées a montré qu'elles appartiennent à un type nouveau d'alcaloïdes indoliques pentacycliques dont le squelette carboné se rapproche de celui des dihydroindols du type de l'aspidospermine ([1]), ([3]). C'est ce qui résulte des essais suivants.

La déshydrogénation sélénique de l'éburnamonine (III) a donné rapidement et presque quantitativement la 4-éthyl-4-propyl-4.5-dihydrocantine-6-one (V) ([4]) dont la constitution découle de sa transformation, par chauffage prolongé en présence de sélénium, en un mélange de 4-éthyl-(VI) et de 4-propyl-(VII) canthinones ([5]) identiques sous tous les rapports à des échantillons de synthèse. Une confirmation définitive des constitutions ci-dessus a été apportée par la réduction de l'éburnamine d'après Wolff-Kishner qui donna la 1.1-diéthyl-1.2.3.4.6.7.12, 12*b*-octahydroindolo [2.3-*a*] quinolizine (VIII), F 106°, $[\alpha]_D + 92°$ ($CHCl_3$) laquelle après racémisation en position 12 *b* par oxydation en son dérivé tétradéshydrogéné et réduction subséquente aboutit au composé racémique de F 132° identique à tous points de vue à un échantillon de synthèse.



(VIII)

Des études actuellement encore inachevées nous permettent d'attribuer à ces bases, à titre d'hypothèse de travail, la configuration absolue indiquée en (II) et de supposer que l'aspidospermine montre une même constitution stérique du *c*-Ethyl, ce qui fixerait la configuration absolue de cet alcaloïde.

(*) Séance du 28 septembre 1959.

([1]) M. Pichon, *Boletim da Soc. Broteriana*, 2e série, 27, 1943, p. 91.

([2]) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1470; A. E. Gelhardt et H. Gilbrecht, *Naturwiss.*, 45, 1958, p. 547.

([3]) Communication personnelle de M. S. C. Nyburg (University College of North Staffordshire) qui nous a permis de bénéficier de ses travaux avant la publication de leurs résultats.

([4]) Fait intéressant : ce corps traité par la méthode de Kuhn-Roth donne de l'acide acétique sans trace décelable d'un acide aliphatique supérieur.

([5]) Les recherches de Price et de ses collaborateurs sur les alcaloïdes du *Pentaceras* (*Austral. J. Sc.*, A 5, 1952, p. 387, 563 et 768) nous ont apporté une aide précieuse à ce sujet.

PHYTOCHIMIE. — *Sur la 3-épiménabégénine.*
Note de M. **Marcel Frèrejacque**, présentée par M. Roger Heim.

Les théories stéréochimiques permettent de prévoir l'existence de huit cardénolides isomères de la digitoxigénine, et ayant un hydroxyle fixé en β sur le carbone 14.

Voici la liste de ces isomères :

3α,14β-dihydroxy (5α, 17α) carda-20 (22) énolide : 3-épi-17α- uzarigénine (1);
3α,14β-dihydroxy (5α, 17β) carda-20 (22) énolide : 3-épiuzarigénine (1);
3α,14β-dihydroxy (5β, 17α) carda-20 (22) énolide : inconnu;
3α,14β-dihydroxy (5β, 17β) carda-20 (22) énolide : 3-épidigitoxigénine;
3β,14β-dihydroxy (5α, 17α) carda-20 (22) énolide : allo-uzarigénine;
3β,14β-dihydroxy (5α, 17β) carda-20 (22) énolide : uzarigénine;
3β,14β-dihydroxy (5β, 17α) carda-20 (22) énolide : ménabégénine;
3β,14β-dihydroxy (5β, 17β) carda-20 (22) énolide : digitoxigénine.

Des isomères connus, c'est la digitoxigénine qui a la plus forte toxicité; l'uzarigénine est environ trois fois moins toxique que la digitoxigénine; la 3-épiuzarigénine n'a qu'une action cardiotonique minime; les autres isomères sont pratiquement inactifs.

Il nous a paru intéressant de préparer le dernier isomère inconnu, qui est la 3-épiménabégénine, et d'en faire examiner la toxicité.

La préparation de la 3-épiménabégénine à partir de la ménabégénine (2) a été calquée sur celle de la 3-épidigitoxigénine à partir de la digitoxigénine mise au point par Reichstein et ses collaborateurs (3) : oxydation chromique en milieu acétique pour l'obtention de la ménabégénone, puis réduction de cette cétone par le borohydure de potassium au sein du dioxanne contenant 20 % d'eau.

Les auteurs suisses ont en effet montré que le borohydrure hydrogène le groupe CO sans toucher à la double liaison de la chaîne lactonique, et que le complexe borique formé est aisément scindé par chauffage au sein de l'alcool en présence de mannitol et d'acide dilué.

La ménabégénone a été purifiée par chromatographie sur alumine jusqu'à élimination totale du produit non oxydé. Sa pureté est aisément contrôlable par chromatographie sur papier, cette cétone se déplaçant beaucoup plus rapidement que la ménabégénine sur les chromatogrammes (2). On la recristallise facilement de l'alcool. La ménabégénone, $C_{23}H_{32}O_4$ (calculé %, C 74,0; H 8,6; trouvé %, C 73,9; H 8,5), F 248-250°, $[\alpha]_D^{24}$ + 48,5 ($CHCl_3$), montre dans son spectre infrarouge, outre une petite bande OH et les trois bandes habituelles du système buténolidique, les bandes du groupe CO. Nous n'avons pu obtenir à l'état cristallin l'oxime de cette cétone, mais nous avons préparé sans difficulté sa 2.4-dinitrophényl-

hydrazone par condensation, en milieu alcoolique, en présence de NH_4Cl. Elle se présente en cristaux rouge-orangé, F 254°, répondant à la formule $C_{29}H_{36}O_7$ N (calculé %, C 63,0; H 6,6; N 10,1; trouvé %, C 62,6; H 6,6; N 10,2).

Le produit résultant de l'hydrogénation de la ménabégénone par le borohydrure a été recristallisé successivement dans l'acétate d'éthyle, puis dans le méthanol; on obtient ainsi la 3-épiménabégénine exempte de ménabégénine comme le montre la chromatographie sur papier imprégné de formamide, le dérivé épi se déplaçant plus lentement que son isomère (éluant : benzène, chloroforme, acide acétique : 75/25/2). La réduction conduit donc ici encore à la formation prépondérante d'un hydroxyle équatorial.

La 3-épiménabégénine $C_{23}H_{34}O_4$ (calculé %, C 73,8; H 9,15; trouvé %, C 74,0; H 9,2), F 212-214°, $[\alpha]_D^{22}$ + 51,3 (CH Cl_3) a un pouvoir rotatoire nettement plus élevé que celui de la ménabégénine (+ 27) comme on pouvait le prévoir. Son spectre infrarouge diffère nettement de celui de la ménabégénine. Outre les bandes des buténolides, il possède en particulier deux bandes vers 9,5 et 9,75 μ alors que dans cette région, le spectre de la ménabégénine ne présente qu'une bande vers 9,65 μ; inversement ce dernier spectre montre deux bandes vers 8,45 et 8,65 μ, alors que celui du dérivé **épi** ne présente qu'une seule bande, d'ailleurs très nette, vers 8,61 μ. Comme la ménabégénine, le dérivé **épi** ne colore pas le réactif de Liebermann.

Par acétylation pyridinée, on obtient aisément l'acétyl-3-épiménabégénine, $C_{25}H_{36}O_5$ (calculé %, C 72,1; H 8,7; trouvé %, C 71,9; H 8,5), F 168°, $[\alpha]_D^{22}$ + 64,9 (CH Cl_3), qui recristallise de l'alcool à 50°.

Par formylation pyridinée avec l'anhydride acétoformique, on aboutit au dérivé formylé $C_{24}H_{34}O_5$ (calculé %, C 71,6; H 8,5; trouvé %, C 71,3; H 8,6), F 155°, $[\alpha]_D^{27}$ + 63,7 (CH Cl_3), qu'on obtient cristallin par précipitation de sa solution acétonique par l'éther de pétrole.

De la même façon, nous avons préparé la 3-formylménabégénine, F 178-184°, $[\alpha]_D^{21}$ + 28,2 ($CHCl_3$). Ainsi qu'on pouvait s'y attendre, l'acétylation et la formylation amènent une importante augmentation du pouvoir rotatoire moléculaire.

Nous avons tenté de préparer les esters formiques des génines digitaliques par simple dissolution des génines dans dix fois leur poids d'acide formique froid, puis élimination de l'acide sous vide après quelques heures de contact : on n'obtient pas ainsi le résultat escompté. La ménabégénine conduit ainsi à une formylanhydroménabégénine qui cristallise magnifiquement de l'alcool. $C_{24}H_{32}O_4$ (calculé %, C 74,9; H 8,4; trouvé %, C 74,8; H 8,35), F 218°, $[\alpha]_D^{23}$ + 95 (CH Cl_3).

On peut cependant éviter l'anhydrisation en remplaçant l'acide formique pur par l'acide formique contenant 25 % d'eau : nous avons ainsi pu préparer simplement la formyldigitoxigénine ([3]). A l'encontre des dérivés

acétylés, les dérivés formylés en 3 sont aisément saponifiables. Ceci est mis en évidence par le fait qu'ils sont décelables par la réaction violette des acides hydroxamiques [4] alors que, paradoxalement, les dérivés acétylés en 3 ne le sont pas.

K. K. Chen, d'Indianapolis, a bien voulu examiner l'action physiologique de la 3-épiménabégénine. Les essais sur le chat et la grenouille ont montré que ce composé n'a aucune action digitalique.

(1) A. Kuritzkes, J. v. Euw et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1502.
(2) M. Frèrejacque, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2282 et 3027.
(3) H. P. Sigg, Ch. Tamm et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 985.
(4) M. Frèrejacque, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1804.

CYTOLOGIE. — *Sur l'existence d'un état paracristallin du matériel chondriosomique de certains spermatozoïdes.* Note de M. **Jean André**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le matériel chondriosomique du spermatozoïde de la Testacelle est condensé en un chondriosome unique en forme de manchon. Il est entouré de la double membrane habituelle mais son contenu présente une disposition périodique tridimensionnelle où on a pu caractériser 4 familles de plans réticulaires, qui sont des surfaces *courbes* et, de ce fait, la structure est qualifiée de *paracristalline.*

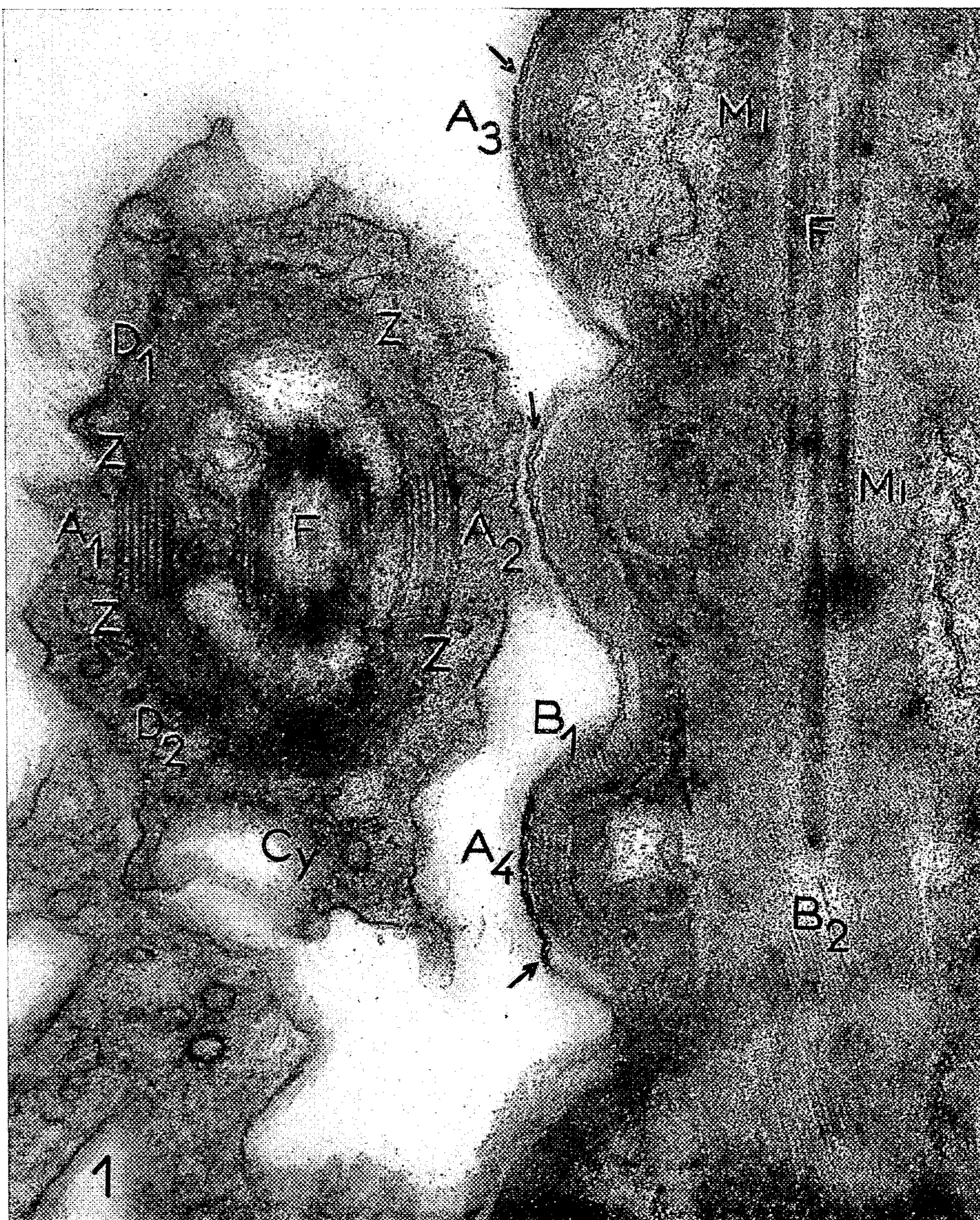
P.-P. Grassé et coll. [1] ont montré que le segment intermédiaire du spermatozoïde d'*Helix pomatia* possède deux manchons excentriquement emboîtés de matériel chondriosomique hautement différencié, qui se présente dans son état final comme des alignements radiaires de grains denses. Ils ont décrit les étapes successives du processus qui, partant de mitochondries d'ultrastructure normale, aboutit à cette disposition aberrante. Des phénomènes comparables ont été retrouvés chez un autre Gastéropode Pulmoné, *Testacella haliotidea*, et l'état terminal du matériel chondriosomique a pu être soumis à une analyse plus poussée.

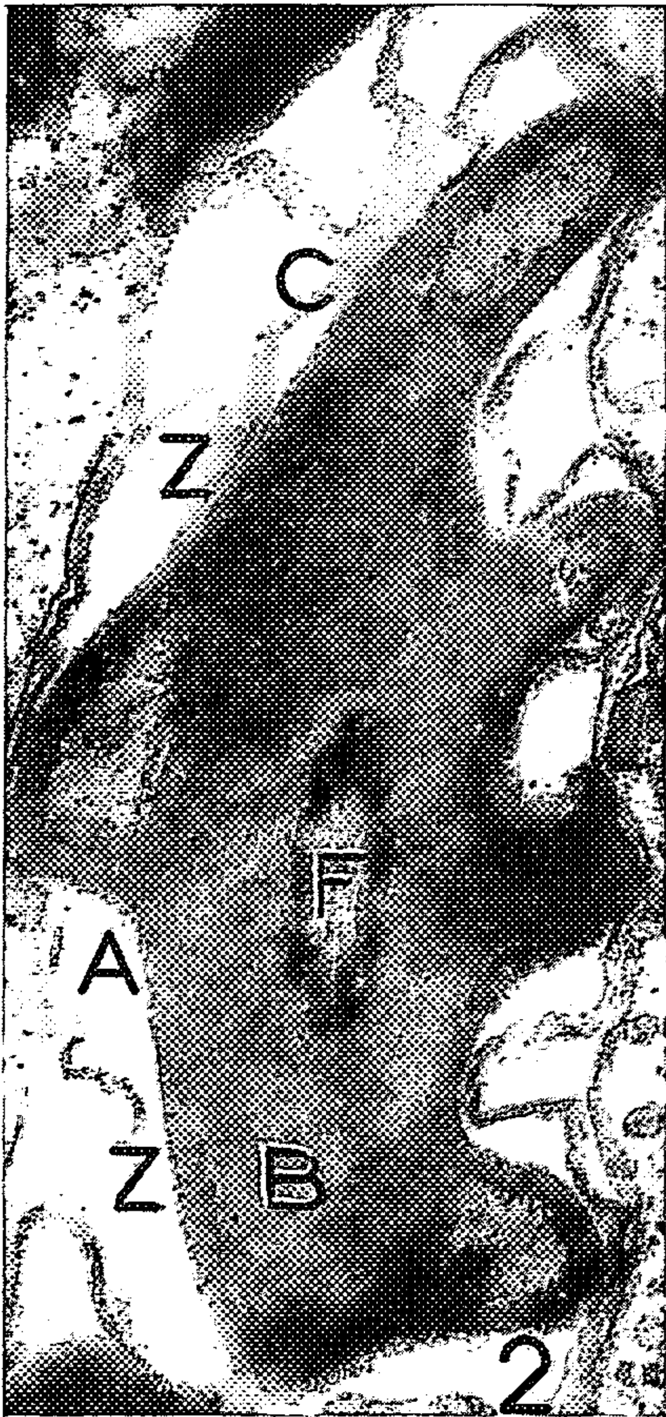
Le double manchon qui entoure la majeure partie du flagelle du spermatozoïde mûr peut être considéré comme un chondriosome unique et énorme. Il est entouré d'une double membrane identique à celle des mitochondries (*fig.* 1 et 4), mais sa structure interne est très différente de celle de ces dernières. Elle est essentiellement marquée par le fait que son apparence varie selon l'orientation de la coupe. Les coupes transversales présentent, ainsi que l'ont montré Grassé et coll., des alignements radiaires de grains ou de lignes granuleuses. Mais cette disposition n'est généralement pas visible sur la totalité de la circonférence : elle est le plus souvent interrompue par des régions quadrillées ou striées concentriquement au flagelle, séparées par des espaces flous (*fig.* 1 et 3). Les coupes obliques,

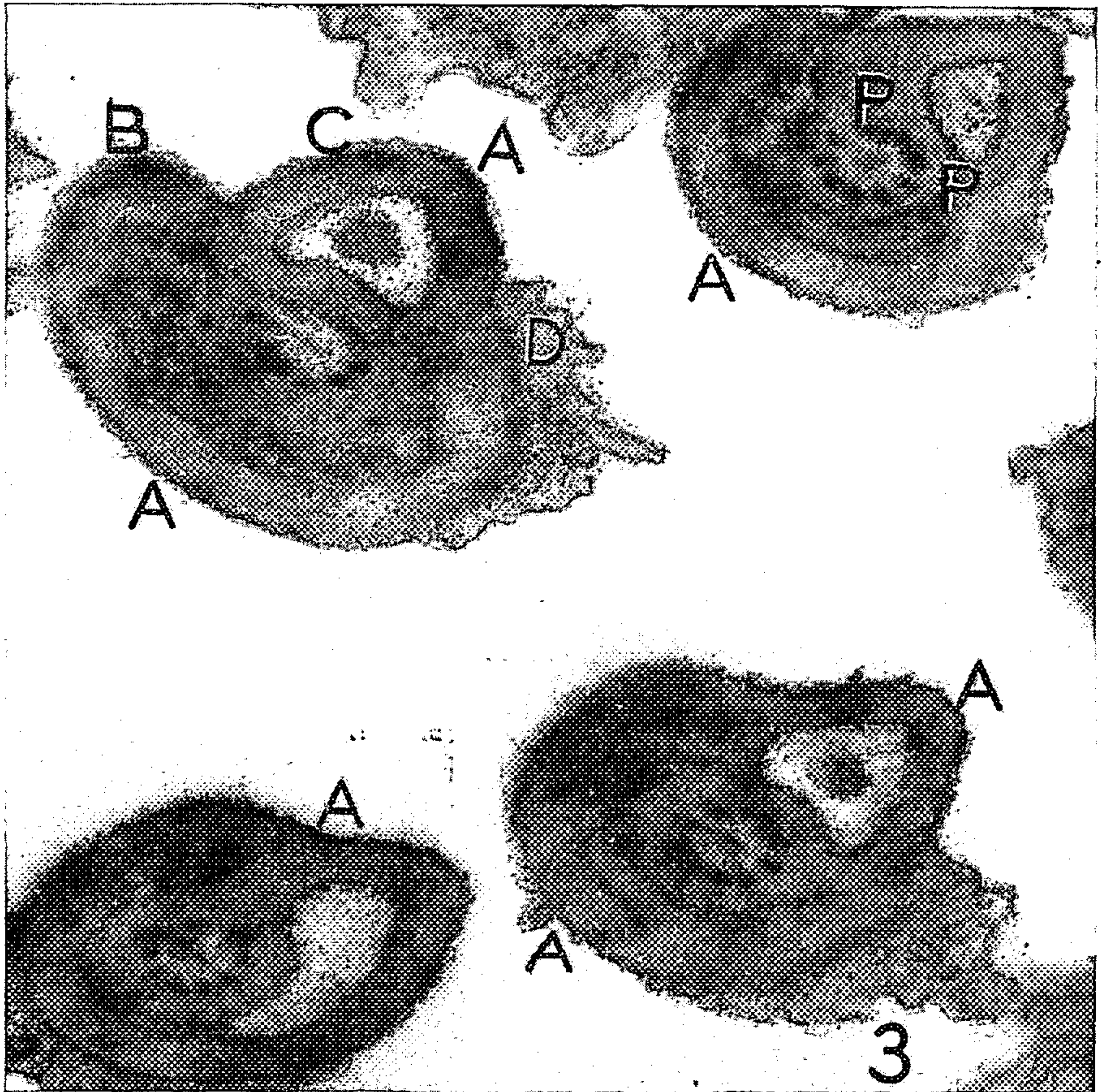
LÉGENDE DES FIGURES.

Fig. 1. — *A gauche,* section presque transversale de la portion distale de la pièce intermédiaire. Le matériel mitochondrial est représenté par deux manchons centrés sur le flagelle F. Le manchon interne, périflagellaire, est peu développé. Le manchon externe se compose de quatre plans A bordés, à l'intérieur comme à l'extérieur, d'une double membrane identique à celle des mitochondries somatiques (régions A_1 et A_2). En D_1 et D_2, plan réticulaire D. Entre les aires striées s'étendent des zones floues Z. Cy, cytoplasme résiduel en voie d'expulsion.

A droite, section longitudinale de la portion antérieure de la pièce intermédiaire. La surface du manchon externe est ici parcourue par une double nervure hélicoïdale qui lui donne l'allure d'un pas de vis. Sa double membrane externe se voit particulièrement bien (flèches). L'orientation de la coupe fait apparaître le plan A aux points A_3 et A_4, le plan B au point B_1. Le manchon interne Mi, qui entoure le flagelle F, apparaît flou en majeure partie, sauf au point B_2 (plan B) (G × 80 000).


A3
M1
F
D1
Z
Z
A1
Z
F
A2
M1
Z
D2
B1
Cy
A4
B2
1


C
Z
F
A
Z
B
2


B
C
A
P
P
A
D
A
A
A
A
3


C
Z
B
C
B
4
Q

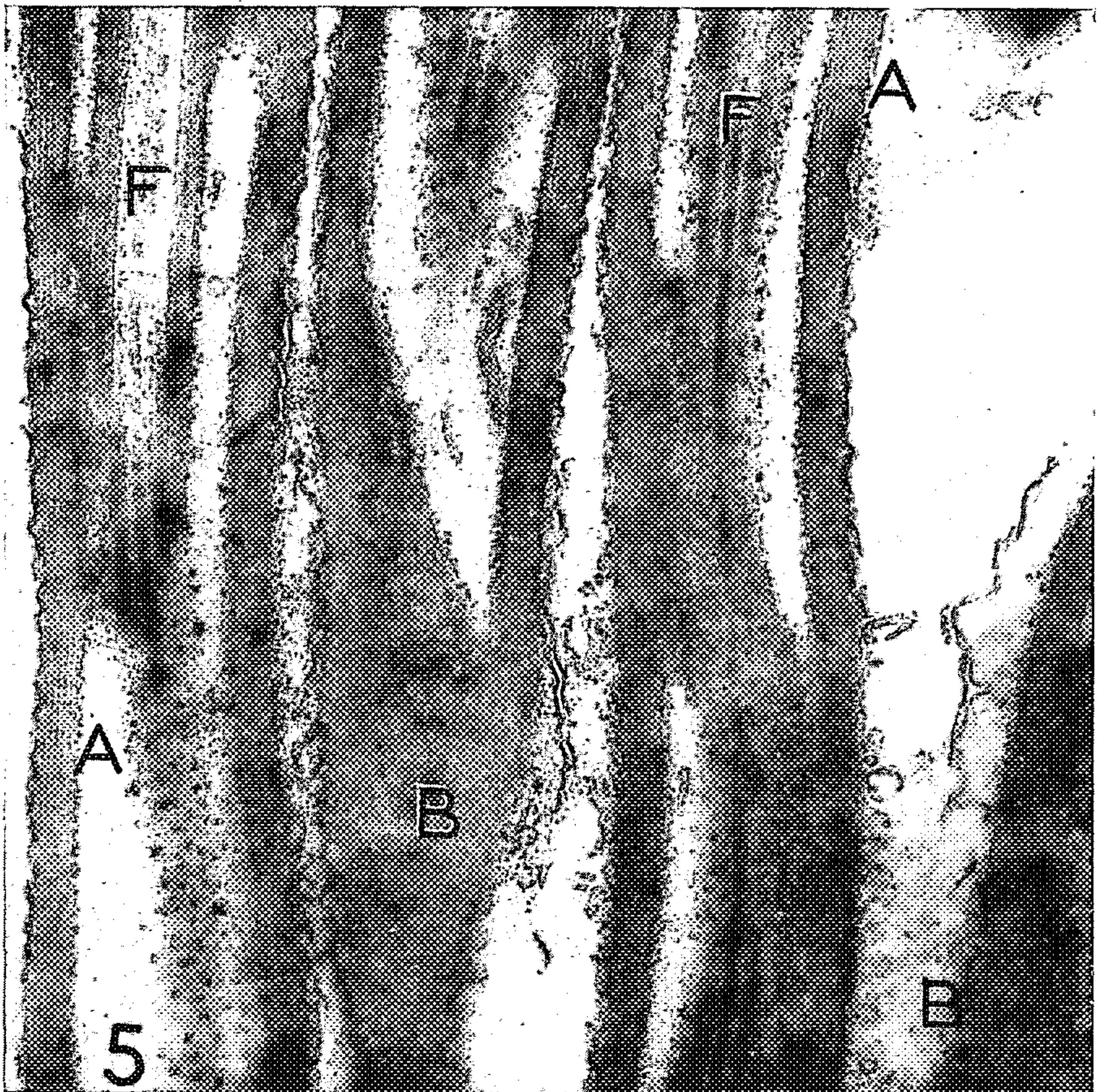

F
F
A
A
B
B
5

Fig. 2. — Section oblique de la portion antérieure de la pièce intermédiaire. Les deux manchons sont ici jointifs. Au centre, l'axe flagellaire F. A, B, C, aires où sont visibles les plans réticulaires correspondants, séparées par des zones floues Z (G × 40 000).

Fig. 3. — Sections transversales de la portion antérieure de la pièce intermédiaire, dans un faisceau de spermatozoïdes parallèles. Les deux manchons chondriosomiques sont reliés par des ponts P. La section du coin haut et gauche montre les quatre familles de plans A, B, C et D, séparées par des zones floues. Les autres sections les montrent aussi, moins nettement, mais toujours orientées de façon analogue par rapport à l'axe nord-sud du cliché (G × 46 000).

Fig. 4. — Section oblique de la portion distale de la pièce intermédiaire. Seul, le manchon externe, ici cylindrique, est représenté. Il montre des aires quadrillées Q ou striées (plans B et C), séparées par des zones floues Z. Remarquer la légère courbure des stries B et C. La double membrane, tant externe (1 flèche) qu'interne (2 flèches) est visible (G × 56 000).

Fig. 5. — Sections presque longitudinales de la portion distale de la pièce intermédiaire, dans un faisceau de spermatozoïdes parallèles. Le plan A apparaît ici parallèle à l'axe flagellaire F; le plan B est oblique sur ce dernier (G × 40 000).

où le manchon apparaît elliptique (*fig.* 4), possèdent également, aux extrémités du petit axe de l'ellipse, des régions quadrillées ou concentriques (*fig.* 4, Q), tandis qu'au voisinage des extrémités du grand axe se voient des aires striées obliquement par rapport aux diamètres correspondants (*fig.* 4, B et C). Ces différentes aires sont séparées, là encore, par des zones floues (*fig.* 4, Z). Enfin, les coupes longitudinales montrent, lorsqu'elles passent par l'axe flagellaire, une striation parallèle à la double membrane externe et au flagelle (*fig.* 5, A), lorsqu'elles sont paraxiales ou tangentielles, une striation oblique sur l'allongement flagellaire (*fig.* 1, B_2 et 5, B).

Ces différents aspects s'expliquent si l'on admet que les macromolécules constituant le double manchon chondriosomique sont disposées dans l'espace selon les mailles d'un réseau à trois dimensions dans lequel l'incidence des coupes met en évidence des plans réticulaires variés. Les plans de grande densité se présentent comme des lignes continues, tandis que les plans plus lâches apparaissent comme des lignes granuleuses ou des files de grains. Ces diverses apparences avaient été interprétées par Grassé et coll. comme des étapes de l'apparition des grains. Or, les sections voisines dans un faisceau de spermatozoïdes parallèles montrent des aires d'alignements semblables en des points disposés semblablement par rapport à l'espace, mais différemment par rapport à la structure fine du spermatozoïde (*fig.* 3). C'est donc une disposition périodique dans l'espace et non une évolution morphologique dans le temps qui fait apparaître le matériel mitochondrial du spermatozoïde mûr tantôt lamelleux, tantôt granulaire d'une part, tantôt concentrique, tantôt radiaire ou oblique d'autre part.

Des mesures ont été effectuées sur des sections d'orientations diverses dans le but de savoir s'il existait de véritables *distances réticulaires*. Les résultats sont remarquablement affirmatifs. Les chiffres obtenus (environ 150) se classent en quatre séries dont les moyennes sont 160, 125,

108 et 92 Å, avec des écarts-type respectifs de 6, 5, 4 et 4. Nous nommerons provisoirement les quatre familles de plans réticulaires correspondants A, B, C et D. Le plan A, plan de plus grande densité, ou plan principal, est responsable des lignes concentriques à l'axe dans les sections transversales (*fig.* 1, 3 et 4) et des lignes parallèles à l'axe dans les sections longitudinales (*fig.* 1 et 5). C'est lui qui est le plus fréquent et le plus évident. Inversement, le plan D n'apparaît que rarement et de façon moins nette (*fig.* 1 et 3). Il est généralement granulaire.

Le fait qu'une même section montre le plus souvent plusieurs plans réticulaires, d'orientation radiaire, concentrique ou oblique, avec passage graduel, par une zone floue, des uns aux autres, permet de conclure que l'arrangement périodique n'est pas celui d'un monocristal parfait. Les *plans* sont en réalité des *surfaces courbes* (*fig.* 1, 2 et 4). Il s'ensuit que la mesure des angles du réseau est malaisée et qu'il paraît difficile de faire rentrer ce dernier dans l'un des systèmes de la cristallographie classique. C'est à cause de cette torsion que nous considérons cette structure comme *paracristalline*. Il convient toutefois de remarquer que le gauchissement des plans se fait de façon régulière puisque les différentes sections de spermatozoïdes parallèles présentent des aires semblablement disposées de plans semblablement orientés (*fig.* 3).

L'arrangement périodique tridimensionnel des macromolécules chondriosomiques est un fait très intéressant. Nous avons déjà montré (²), (³) qu'au cours de différentes spermatogénèses, les constituants mitochondriaux subissent une sorte de tri aboutissant à condenser en un petit nombre de chondriosomes le matériel osmiophile des mitochondries goniales. Chez les Gastéropodes ci-dessus nommés, la condensation est encore plus poussée, puisque le spermatozoïde ne possède plus qu'un seul chondriosome, dont les macromolécules sont disposées aux nœuds d'un réseau paracristallin, occupant ainsi le volume minimal compatible avec les interactions moléculaires. De l'ultrastructure normale, il ne reste ici qu'un seul élément, la double paroi externe. Cependant, les propriétés cytochimiques paraissent inchangées : les caractères de colorabilité, et notamment l'action sur le frais du vert Janus, sont conservés, parfois même exaltés (⁴). Il paraît dès lors vraisemblable que l'équipement enzymatique mitochondrial soit encore présent dans le réseau paracristallin.

(¹) P.-P. GRASSÉ, N. CARASSO et P. FAVARD, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 2e série, 18, 1956, p. 339-380.

(²) J. ANDRÉ, *J. Ultrastr. Res.*, 2, 1959, p. 288-308.

(³) J. ANDRÉ, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, sous presse.

(⁴) J.-B. GATENBY, *Quart. J. Micr. Sc.*, 63, 1918-1919, p. 197-258.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, et Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif.*)

HISTOCHIMIE. — *Caractères histochimiques des organes photogènes du siphon chez* Pholas Dactylus (*L.*). Note de M. **Jean-Marie Bassot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

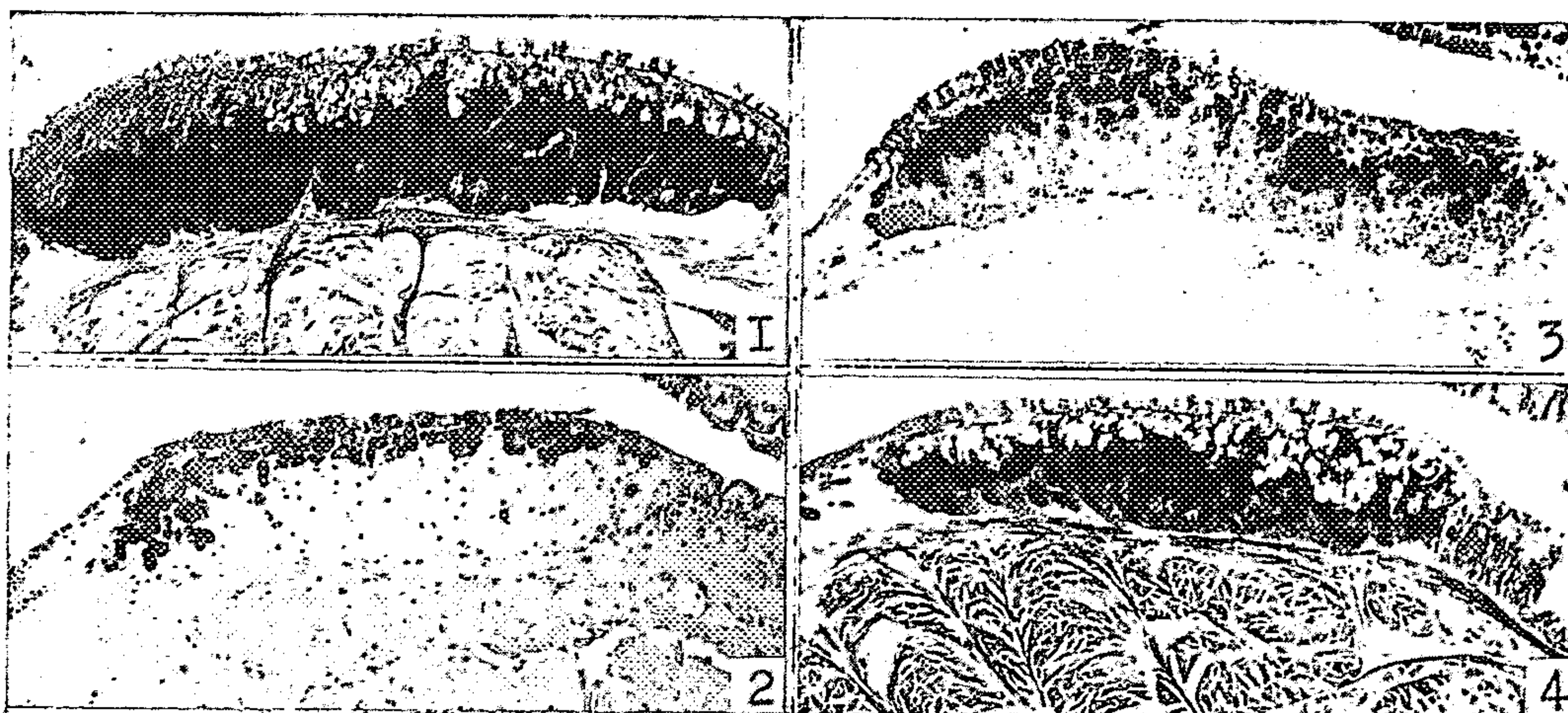
La plupart des réactions histochimiques donnent des résultats opposés dans les deux catégories de cellules glandulaires de l'organe photogène. Les cellules profondes élaborent un glycoprotide riche en tryptophane et en groupes S-S. Les cellules apicales contiennent un mucopolysaccharide acide.

Les deux bourrelets qui parcourent longitudinalement le siphon inhalant de la Pholade sont des organes photogènes de structure histologique relativement simple. Sous un épithélium identique à celui qui tapisse toute la lumière du siphon, on ne trouve en effet que deux catégories de cellules glandulaires. Leurs caractères cytologiques et leurs principales affinités tinctoriales sont bien connus depuis les travaux de Dubois ([1]), Forster ([2]) et Dahlgren ([3]) en particulier. Il m'a cependant paru intéressant de poursuivre cette étude à l'aide de techniques histochimiques.

1. *Les cellules les plus profondes* de l'organe lumineux sont caractérisées par leur charge importante en grains de sécrétion; ceux-ci sont acheminés vers la lumière du siphon par de fins canalicules qui prolongent les cellules. Sur coupes à la paraffine et après fixation aux liquides de Bouin ou de Halmi, ces grains de sécrétion donnent une réaction à l'acide périodique-Schiff violemment positive; la réaction diminue considérablement d'intensité si le tétraacétate de plomb (Graumann) est employé comme oxydant préalablement au réactif de Schiff; elle est presque négative avec le bismuthate de sodium (Lhotka). L'épreuve de l'acétylation réversible confirme la nature glucidique du produit ainsi révélé; celui-ci n'est pas du glycogène, pourtant abondant dans cette région (coloration exclusive, dans ce cas, par le carmin de Best et épreuve à l'amylase). Les grains se colorent orthochromatiquement par le bleu de toluidine à pH 4,6, et n'ont qu'une faible affinité pour la fuchsine-paraldéhyde après oxydation. Certaines réactions de protides sont aussi remarquablement intenses au niveau des grains de sécrétion; c'est le cas de la tétrazoréaction de Danielli (aminoacides à fonction phénol) et des réactions des protides sulfhydrilés, soit au ferricyanure de potassium, soit au néotétrazolium, soit au D. D. D., après réduction par le thioglycérol. La détection de l'histidine (Landing et Hall) et de la tyrosine (Millon), la mise en évidence du radical guanidine (Sakaguchi), la réaction des α-amino-acides avec l'alloxane-Schiff, et la recherche directe des protides sulfhydrilés donnent des résultats positifs mais moins forts. Enfin, les réactions générales de Salazar ou de Hartig-Zacharias sont très faibles. Toutes les méthodes histochimiques employées indiquent l'unité des grains de sécrétion; seule la réaction de Danielli est plus intense sur les plus petits grains, et donne ainsi des images analogues

à celles obtenues après coloration par l'hématoxyline de Regaud ou la fuchsine d'Altmann.

2. Dans les *cellules apicales* de l'organe photogène, le produit de sécrétion, quelle que soit la fixation employée, forme de larges flaques acidophiles dont le pourtour surtout est chromophile. Ce produit recolore la leucofuchsine, à peine après oxydation periodique, fortement après oxydation par le tétraacétate de plomb et surtout par le bismuthate de sodium.



Coupes transversales du siphon; fixation : liquide de Bouin × 80.

Fig. 1. — Réaction de Hotchkiss-Mc Manus après acétylation et saponification.

Fig. 2. — Coloration des cellules apicales par le bleu alcian à pH 3.

Fig. 3. — Réaction de Lhotka au bismuthate de sodium-réactif de Schiff; remarquer la faible réaction des cellules profondes et la présence de glycogène dans cette zone.

Fig. 4. — Tétrazoréaction de Danielli.

Il se colore intensément par la fuchsine-paraldéhyde, directement ou après oxydation permanganique, performique ou peracétique. Il est métachromatique au bleu de toluidine, a une nette affinité pour les colorants nucléaires (hémalun, gallocyanine, etc.), qui persiste après action de la ribonucléase. Enfin sa coloration forte par le bleu alcian (Mowrey) confirme son caractère de mucopolysaccharide acide. Cependant toutes les réactions de protides citées ci-dessus sont absolument négatives à son niveau, à la seule exception d'une faible réaction à l'alloxane-Schiff.

La détection des ribonucléines pyroninophiles, la recherche histochimique du fer et du calcium ou leur présence sur spodogramme, et enfin la recherche des lipides sur coupes à congélation de matériel frais ou formolé sont restés négatives dans les deux types cellulaires.

Conclusion. — Les techniques histochimiques confirment la dualité de l'organe photogène de la Pholade. Les grains de sécrétion des cellules

profondes sont riches en glucides oxydables en leur fonction 1-hydroxy-2 amino ou 1-hydroxy-2 alkylamine. Leur teneur en tryptophane et en groupements disulfure est élevée. Le produit de sécrétion des cellules apicales a les caractères d'un mucopolysaccharide acide oxydable en 1-hydroxy-2 carboxy. Les caractères histochimiques de ces dernières cellules sont strictement identiques à ceux des cellules muqueuses banales dont est parsemée toute la lumière du siphon. Cette homologie, déjà affirmée par Okada (4), permet de supposer que la fonction lumineuse est d'acquisition récente chez la Pholade.

(1) R. DUBOIS, bibliographie *in* N. HARVEY, *Bioluminescence*, Academic Press, 1952.
(2) J. FORSTER, *Z. wiss. Zool.*, 109, 1914, p. 349-393.
(3) U. DAHLGREN, *J. Franklin Inst.*, 181, 1916, p. 394-400.
(4) Y.-K. OKADA, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 52, 1927, p. 95-98.

(*Institut Océanographique*, 195, *rue Saint-Jacques*, *Paris*, 5e
et Laboratoire de Synthèse atomique du C. N. R. S., *Ivry*, *Seine*.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude cytologique, au microscope électronique, d'explants préhypophysaires cultivés* in vitro. Note de M. **Alexandre Petrovic**, présentée par M. Robert Courrier.

Les caractères ultrastructuraux des cellules préhypophysaires cultivées (persistance du nucléole, de mitochondries, de grains sécrétoires et peut-être de l'appareil de Golgi) sont en faveur de la conservation de potentialités glandulaires par ces cellules.

Nous avons montré que des explants de préhypophyse, ayant perdu en culture *in vitro* certains attributs morphologiques de différenciation, manifestent cependant, sitôt après l'homotransplantation intratesticulaire, intraovarienne ou intrathyroïdienne, une activité respectivement gonadotrope ou thyréotrope [(1) à (4)]. Les cellules de la *pars distalis* sont donc aptes à exercer une action hormonale avant même que leur cytoplasme ne montre de nouveau au microscope optique, une fois l'implant revascularisé, ses granulations chromophiles.

Nous nous sommes proposé de compléter par une étude au microscope électronique les résultats obtenus grâce aux techniques histologiques classiques.

1. Méthodes expérimentales. — Des fragments de *pars distalis* du Cobaye ont été cultivés d'une à trois semaines suivant les techniques décrites antérieurement [(1) à (4)], puis fixés pendant 2 h à froid au liquide de Palade, inclus au méthacrylate de *n*-butyle, coupés au microtome de Servall-Porter et examinés au microscope électronique Siemens de la Faculté de Médecine de Strasbourg (5).

2. Résultats expérimentaux. — Les cellules d'explants préhypophysaires montrent à des grossissements de 2 000 à 18 000 les principaux caractères suivants :

1° *Noyau.* — De forme régulière, le noyau présente généralement une chromatine uniformément répartie. Plus rarement, on observe des masses chromatiques denses, accolées contre la membrane nucléaire. Le nucléole, unique ou multiple, de forme ovalaire, offre un aspect spongieux caractéristique : cordons épais et très denses dessinant un réseau dont les mailles délimitent de minuscules espaces clairs.

2° *Cytoplasme.* — Les mitochondries, relativement rares, mais toujours observables, sont allongées ou ovalaires, quelquefois légèrement gonflées.

Les vacuoles, dont certaines présentent des relations de filiation évidentes avec les α-cytomembranes, sont abondantes et parfois très grandes. Quelques images cellulaires rappellent d'ailleurs celles décrites par Farquhar et Rinehart (6) dans la préhypophyse de rats gonadectomisés ou thyroïdectomisés. Le contenu des vacuoles apparaît vide et dépourvu de grains de sécrétion.

Dans certaines cellules on observe des vacuoles groupées et associées à des microvésicules plongées dans une atmosphère hyaloplasmique plus dense, de manière à composer un amas à limites imprécises qui évoque la description que Rinehart et Farquhar [7] et Haguenau et Bernhard [8] ont faite de l'appareil de Golgi. Cependant nous n'avons pas décelé à ce niveau des lamelles typiques disposées en faisceaux parallèles.

Le cytoplasme de la plupart des cellules renferme de petits grains dont les dimensions, la forme régulièrement arrondie, l'aspect homogène et la très forte densité sont autant de caractères des granulations sécrétoires. Peu nombreux, ces grains sont de taille variable non seulement d'une cellule à l'autre, mais aussi dans une même cellule. Leur identification aux divers types de granulations préhypophysaires exige de nouvelles recherches.

Dans le cytoplasme de certaines cellules apparaissent des formations plus volumineuses, homogènes et denses, à contours arrondis ou polycycliques. Au microscope optique, ces formations sont intensément fuchsinophiles ou, plus rarement, Gomori-positives. Nous les tenons pour le résultat d'un phénomène de coalescence à partir de grains sécrétoires.

L'ergastoplasme semble subir des modifications involutives.

3. Conclusions. — La persistance de grains sécrétoires, quoiqu'en nombre réduit, de mitochondries et peut-être de l'appareil de Golgi dans les cellules de *pars distalis* en culture organotypique permet de comprendre la manifestation rapide de leurs potentialités fonctionnelles, suivie de la récupération de leur aspect normal, sitôt qu'elles sont implantées dans un milieu vivant [[1] à [4]].

Ainsi se justifie le terme de « pseudanamorphisme » [4] que nous avons proposé pour qualifier l'état apparent de dédifférenciation qui s'institue dans les conditions de la culture et, de façon transitoire, dans celles de la greffe.

(1) A. Petrovic et J. Lavillaureix, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 998.
(2) A. Petrovic, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 170.
(3) A. Petrovic et J. Lavillaureix, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 688.
(4) A. Petrovic, *C. R. Ass. Anat.*, Communication présentée à la 46e Réunion de l'Association des Anatomistes, Montpellier, 22-26 mars 1959 (sous presse).
(5) M. J. Vivien nous a accueilli dans son laboratoire pour y pratiquer des cultures organotypiques et M. André Mayer nous a initié à la Microscopie électronique.
(6) M. G. Farquhar et J. F. Rinehart, *Endocrinol.*, 54, 1954, p. 516; 55, 1954, p. 857.
(7) J. F. Rinehart et M. G. Farquhar, *J. Histochem. and Cytochem.*, 1, 1953, p. 93.
(8) F. Haguenau et W. Bernhard, *Arch. Anat. Micr. et Morph. Exper.*, 44, 1955, p. 27.

(Institut National d'Hygiène.)

NUTRITION. — *L'oxalate de calcium constitue-t-il une source de calcium utilisable pour le Rat en croissance?* Note de M. **Jean Causeret** et Mlle **Denise Hugot**, présentée par M. Robert Courrier.

Contrairement à une opinion courante, le calcium administré par voie orale sous forme d'oxalate est utilisé dans une proportion appréciable par le jeune Rat : son coefficient de rétention, lorsque le régime est équilibré et moyennement riche en calcium, atteint 40-50 % de celui du calcium administré sous forme de carbonate.

L'oxalate de calcium est un sel réputé peu absorbable et, en conséquence, d'un intérêt très faible comme source alimentaire de calcium pour les animaux supérieurs et pour l'homme. D'une part, de nombreux expérimentateurs ont constaté que l'introduction, dans un régime alimentaire équilibré, d'aliments riches en acide oxalique (épinard, oseille, rhubarbe, cacao, etc.), d'acide oxalique ou d'oxalates solubles, peut accroître fortement la perte intestinale de calcium sous forme d'oxalate. D'autre part, Kohman et Sanborn ([1]), puis Fairbanks et Mitchell ([2]) ont étudié directement l'efficacité de l'oxalate de calcium chez le Rat en croissance; les premiers ont conclu que cette efficacité est nulle, et les seconds qu'elle est très faible.

Toutefois, ces conclusions ne paraissent pas entièrement justifiées. Dans les deux expériences qui viennent d'être citées, l'oxalate de calcium a été incorporé à un régime de base dont le taux calcique était déjà appréciable, si bien que leurs auteurs ont dû, pour calculer la rétention calcique provenant de l'oxalate, partir d'hypothèses discutables qui confèrent aux calculs effectués un caractère purement théorique.

Dans les expériences que nous décrivons ci-dessous, l'oxalate de calcium — et le carbonate utilisé comme sel de comparaison — ont été les sources essentielles de calcium pour les animaux : le régime de base, formé de produits purifiés au laboratoire, ne contenait que 0,01 % de calcium, soit environ le cinquantième du taux généralement considéré comme le plus favorable. D'autre part, connaissant les variations considérables du coefficient de rétention du calcium sous l'influence du taux calcique de la ration ([3]), nous avons utilisé des régimes de taux calciques très divers.

Nos expériences ont été conduites dans des conditions analogues à celles adoptées antérieurement pour comparer différents sels de calcium ([3]). Les régimes dérivent tous d'un même mélange de base comprenant 18 % de caséine, 9 % d'huile d'arachide, 45 % d'amidon, 24 % de saccharose, 2 % d'un mélange salin sans calcium, 2 % d'agar-agar et des vitamines hydro- et liposolubles (en particulier, 300 U. I. de vitamine D_2 pour 100 g). A partir de ce mélange, sont constitués six régimes contenant de l'oxalate de calcium et six autres contenant du carbonate de calcium, les deux sels étant substitués à des quantités égales d'amidon, de manière que les teneurs en calcium de ces régimes soient de 0,05, 0,10, 0,20, 0,35, 0,50

ou 0,70 %; dans ces conditions, le calcium provenant des sels introduits représente respectivement 80, 90, 95, 97, 98 et 98,5 % du calcium total des régimes. Le taux de phosphore, invariable, est de 0,36 %.

Chaque régime est administré pendant 13 jours à six ou sept rats blancs du sexe mâle, provenant de l'élevage du laboratoire et pesant initialement de 70 à 100 g. Les quantités de calcium ingérées et excrétées sont évaluées pendant les 10 derniers jours. Les résultats obtenus sont en moyenne les suivants :

	Teneur en calcium du régime (%).	Calcium fécal (mg/jour).	Calcium urinaire (mg/jour).	Calcium retenu (mg/jour).	Coefficient de rétention (%).
Oxalate de calcium	0,05	1,25	0,13	3,1	69 ± 2,9
	0,10	4,91	0,20	8,2	62 ± 2,5
	0,20	14,9	0,17	9,4	38 ± 2,0
	0,35	28,6	0,14	12,8	31 ± 1,7
	0,50	44,5	0,15	16,9	28 ± 1,8
	0,70	62,7	0,15	18,0	23 ± 3,0
Carbonate de calcium...	0,05	0,35	0,16	4,3	89 ± 0,8
	0,10	0,63	0,18	11,2	93 ± 0,5
	0,20	1,3	0,20	22,4	94 ± 0,7
	0,35	9,9	0,62	31,3	75 ± 2,1
	0,50	25,6	0,62	32,3	55 ± 2,4
	0,70	44,5	0,59	35,0	44 ± 1,7

Si, quel que soit le taux calcique du régime, l'oxalate est moins efficace que le carbonate, son intérêt comme source de calcium n'est pas pour autant négligeable : pour les valeurs moyennes du taux calcique alimentaire (0,20 à 0,70 %), le coefficient de rétention atteint 40-50 % de celui qui est obtenu avec le carbonate. Il est possible que, par rapport à l'efficacité du carbonate, celle de l'oxalate soit plus élevée encore pour les faibles valeurs du taux calcique alimentaire (0,05-0,10 %); mais on ne peut l'affirmer, car la quantité de calcium apportée par le régime de base n'est plus alors négligeable par rapport à celle fournie sous forme de sels.

D'autre part, comme il fallait s'y attendre, il est clair que l'infériorité de l'oxalate sur le carbonate résulte d'une élimination intestinale plus abondante du calcium. En revanche, on voit que les sujets qui reçoivent de l'oxalate, absorbant moins de calcium que ceux qui reçoivent du carbonate, parviennent seuls à maintenir leur élimination calcique rénale à un niveau minimum, pour les valeurs moyennes ou élevées du taux calcique alimentaire.

(1) E. F. KOHMAN et N. H. SANBORN, *Indust. Eng. Chem.*, 27, 1935, p. 732; E. F. KOHMAN, *J. Nutr.*, 18, 1939, p. 233.

(2) B. W. FAIRBANKS et H. H. MITCHELL, *J. Nutr.*, 16, 1938, p. 79.

(3) D. HUGOT et J. CAUSERET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 948; J. CAUSERET et D. HUGOT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1169.

(*Laboratoire d'Études sur la Nutrition de l'I. N. R. A.*, 16, *rue de l'Estrapade, Paris*, 5e.)

NUTRITION. — *Modalités de l'absorption vitaminique chez les Ruminants : forme et disponibilité des vitamines* B *du bol alimentaire aux différents niveaux digestifs*. Note de M. **Alain Rérat**, Mlle **Odette Champigny** et M. **Raymond Jacquot** (1), présentée par M. Maurice Fontaine.

Le pourcentage de vitamines solubles et résorbables est infime dans le rumen et le cæcum; il est très important dans l'intestin grêle. Ces constatations expliquent pourquoi il n'y a pas de résorption de vitamines B au niveau du rumen, bien que la paroi de cet organe soit parfaitement perméable aux vitamines en solution.

Au cours du transit digestif normal, il n'y a pratiquement aucune résorption des vitamines B au niveau du rumen. L'emploi de méthodes directes et indirectes indiquait que l'absorption vitaminique commence dans le feuillet pour se parachever dans l'intestin grêle (2). Cependant, la paroi du rumen est parfaitement perméable aux vitamines B introduites en solution dans ce réservoir, vidé, lavé et ligaturé. Le défaut de résorption observé dans les conditions habituelles d'alimentation ne pouvait donc être attribué à une incapacité fonctionnelle de l'organe (3), (4). D'où, l'hypothèse que les vitamines B se trouvent dans le contenu du rumen sous une forme telle qu'elles ne peuvent être résorbées, alors qu'au niveau de la caillette, du duodénum et de l'iléon, leur état se prête à l'absorption. C'est cette hypothèse que nous avons voulu confirmer expérimentalement chez le Mouton. Après sacrifice des animaux, chaque réservoir digestif est ligaturé à ses extrémités et son contenu homogénéisé est centrifugé (3 500 g pendant 30 mn) dans du sérum physiologique. Le culot est constitué par des particules alimentaires plus ou moins grossières auxquelles adhère la plus grande partie de la microflore. Le surnageant contient les substances en suspension fine et en solution vraie. Une partie aliquote du surnageant est ensuite soumise à une filtration aseptique (filtre Seitz EKS_2). L'ultrafiltrat ne renferme plus que les substances dissoutes, à l'exclusion de tout microorganisme. On peut donc admettre que les vitamines du culot de centrifugation sont sous forme irrésorbable, alors que les vitamines du filtrat sont aptes à l'absorption. Cependant, la filtration stérile n'est pas à l'abri de toute critique. Le disque cellulosique qu'elle utilise peut adsorber certaines vitamines telles que la thiamine, la riboflavine et, à un moindre degré, la cobalamine. Des essais préliminaires ont montré que, par contre, la niacine et l'acide pantothénique n'étaient pas retenus. Seuls les résultats concernant les teneurs de ces deux vitamines dans les liquides filtrés seront à considérer. Pour les autres vitamines, il est légitime d'attribuer à la centrifugation un pouvoir de séparation suffisant pour précipiter la majorité des microorganismes en même temps que les particules alimentaires. Tout porte donc à croire que les vitamines du surnageant sont également sous forme disponible. Dans tous les cas, les teneurs vitaminiques sont exprimées par rapport à la matière sèche.

TABLEAU I.

Répartition de la matière sèche et des vitamines B à différents niveaux digestifs.

	Rumen.	Feuillet.	Caillette.	Duodénum.	Iléon.	Cæcum.
Matière sèche (g/100 g poids frais) :						
Culot	94,3	83,9	78,0	37,7	48,9	89,3
Surnageant	5,7	16,1	22,0	62,3	51,1	10,7
Thiamine (µg/100 g poids sec) :						
Culot	682	638	522	299	267	527
Surnageant	21	30	247	588	245	38
$\frac{\text{Surnageant}}{\text{Total}} \times 100$	3,0	4,5	32,1	66,3	47,8	6,7
Filtrat	13	17	62	505	148	14
$\frac{\text{Filtrat}}{\text{Total}} \times 100$	1,8	2,5	8,1	56,9	28,9	2,5
Riboflavine (µg/100 g poids sec) :						
Culot	606	489	365	327	363	718
Surnageant	33	59	301	1 218	499	98
$\frac{\text{Surnageant}}{\text{Total}} \times 100$	5,2	10,8	45,2	78,8	57,9	12,0
Filtrat	22	40	146	205	115	27
$\frac{\text{Filtrat}}{\text{Total}} \times 100$	3,5	7,3	21,9	13,3	13,5	3,3
Niacine (µg/100 g poids sec) :						
Culot	6 475	5 169	2 198	2 162	1 831	4 720
Surnageant	257	506	4 282	13 178	7 109	408
$\frac{\text{Surnageant}}{\text{Total}} \times 100$	3,8	8,9	66,1	85,9	79,5	8,0
Filtrat	182	464	4 205	10 908	5 334	356
$\frac{\text{Filtrat}}{\text{Total}} \times 100$	2,7	8,2	64,9	71,1	59,6	6,9
Acide pantothénique (µg/100 g poids sec) :						
Culot	1 153	1 773	605	1 085	1 243	838
Surnageant	63	173	1 189	7 809	4 983	214
$\frac{\text{Surnageant}}{\text{Total}} \times 100$	5,2	8,9	66,3	87,8	80,0	20,4
Filtrat	55	173	1 160	7 809	4 949	214
$\frac{\text{Filtrat}}{\text{Total}} \times 100$	4,5	8,9	64,7	87,8	79,5	20,4
Cobalamines (µg/100 g poids sec) :						
Culot	144,1	172,5	112,8	44,1	92,4	334,4
Surnageant	1,8	3,0	34,6	97,3	134,2	35,0
$\frac{\text{Surnageant}}{\text{Total}} \times 100$	1,2	1,7	23,5	68,8	59,2	9,5
Filtrat	0,3	0,25	11,7	53,5	105,5	5,2
$\frac{\text{Filtrat}}{\text{Total}} \times 100$	0,2	0,14	7,9	37,8	46,6	1,4

Les résultats moyens que nous rapportons dans le tableau I se réfèrent aux contenus digestifs de moutons nourris d'une ration à base de foin et de gluten. D'autres analyses ont montré que la répartition entre vitamines disponibles et indisponibles était identique chez les moutons placés au pâturage.

L'importance de la matière sèche dans le surnageant va en s'accroissant progressivement depuis le rumen jusqu'au duodénum, puis elle décroît par la suite. Le pourcentage des vitamines du surnageant et du filtrat suit le même cycle, mais avec une amplitude différente. Rappelons que pour la thiamine, la riboflavine et la cobalamine, nous ne tiendrons compte que des valeurs du surnageant alors que les taux du filtrat semblent valables pour la niacine et l'acide pantothénique. Au niveau du rumen, la quantité de vitamines solubles et résorbables est infime : de 0,2 à 4 % des vitamines totales. Dès la caillette, on assiste au début de la libération enzymatique des vitamines, qui se parachève dans la moitié antérieure du grêle. A ce niveau, les formes disponibles peuvent atteindre 87 % du total vitaminique. Puis, cette proportion diminue dans l'iléon et retombe à de faibles valeurs dans le cæcum : de 7 à 20 %. A l'intérieur de ce cycle commun, chaque vitamine garde son individualité. Les fortes augmentations totales enregistrées au niveau du duodénum et déjà signalées par ailleurs [2] sont à rapprocher de l'existence d'apports endogènes (sucs digestifs et desquamations) [6]. Enfin, l'augmentation des quantités de vitamines présentes dans le culot au niveau du cæcum, tant en valeur absolue qu'en valeur relative, tend à démontrer l'existence d'un foyer de synthèse vitaminique à ce niveau; ceci a déjà été remarqué pour la vitamine B_{12} [7] et peut empêcher la mise en évidence, par la simple analyse des contenus digestifs, des absorptions se produisant dans l'iléon. Le caractère indisponible des vitamines dans le cæcum va de pair avec nos premières observations sur les faibles résorptions enregistrées à son niveau.

(1) Avec la collaboration technique de Mme I. Macaire.

(2) A. RÉRAT, H. LE BARS et R. JACQUOT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 679.

(3) A. RÉRAT, H. LE BARS et J. MOLLE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1214.

(4) A. RÉRAT, J. MOLLE et H. LE BARS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2051.

(5) A. T. PHILLIPSON et R. S. REID, *Brit. J. Nutrition*, 11, 1957, p. 27-41.

(6) A. M. BADAWY, R. M. CAMPBELL, D. P. CUTHBERTSON, B. F. FELL et W. S. MACKIE, *Brit. J. Nut.*, 12, 1958, p. 367-383.

(7) A. RÉRAT et R. JACQUOT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1693.

BIOLOGIE. — *Influence régulatrice de la lumière sur le développement de têtards d'*Alytes obstetricans *Laur. soumis à un traitement thyroxinien.* Note (*) de M. **Pierre Disclos**, présentée par M. Robert Courrier.

Les deux procédés classiques pour provoquer une métamorphose anticipée chez les Amphibiens anoures (thyroxination et super-illumination) ont été surtout appliqués aux espèces à ponte printanière et à la vie larvaire se terminant pendant la saison estivale.

L'*Alytes* dont les pontes s'échelonnent d'avril à septembre ne paraît pas avoir fait l'objet d'une étude spéciale à cet égard.

Des observations préalables, dans la nature, nous ont montré l'existence d'une pause de la morphogénèse, sans arrêt de la croissance, en automne et au début de l'hiver.

Des observations parallèles, en laboratoire, nous ont montré que cette pause se produit également chez les sujets soustraits, dès le mois de septembre, aux abaissements de température.

Les résultats de la thyroxination de lots de têtards de même stade à des époques différentes de l'année ([1]), confirment l'existence de cette pause qui se manifeste par une réactivité réduite des tissus à l'hormone thyroïdienne pendant la période automnale de pause.

La température étant sub-constante au laboratoire, il a été envisagé que cette pause était due aux variations saisonnières d'éclairement, hypothèse semblant confirmée par une série de nos expériences : l'illumination supplémentaire par lampes mixtes (filament incandescent + vapeur de mercure) hâte la métamorphose, non seulement à la belle saison, comme l'avait constaté Vanden Eeckhoudt sur *Rana temporaria*, mais aussi en automne et en hiver.

Nous avons donc pensé à combiner l'action de ces deux stimulants thyroxine et lumière. Les deux séries d'expériences rapportées ici (100 sujets environ) ont été effectuées l'une en septembre 1958 (photopériode décroissante), l'autre en mai 1959 (photopériode presque maximale) : résultats semblables.

Pour apprécier les anomalies morphologiques entraînées par le traitement, nous avons subdivisé les derniers stades E, F, G de notre habituelle échelle de stades (bases sur la forme et la taille des pattes postérieures et antérieures) en dix sous-stades correspondant au cortège de signes progressifs de la métamorphose signalés par Etkin (1932) chez *Rana palustris* et *Rana catesbeiana* et retrouvés à peu de chose près chez *Alytes*.

Nous avons, de plus, noté chez les animaux d'expérience, un signe « S » nouveau (aplatissement et élargissement de la région faciale, accompagnés

d'une plus ou moins grande exorbitation des globes oculaires) qui vient s'insérer à une place variable et dont nous verrons l'intérêt.

Normalement, un têtard passe successivement et plus ou moins rapidement, par les stades A, B, C, D, E, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, le signe « S » manque. Le critère n° 4 correspond à notre stade F (sortie des pattes antérieures) et le n° 9 à notre stade G (queue réduite des 3/4).

Par *thyroxination simple* dans des bains à 1 pour 20 millions d'eau, dose qui ne brutalise pas exagérément les têtards, la succession est A, B, C, D, E, 5, 6, 1, « S », 3 + 7, 8 + 2, 4, 9, 10.

Le signe 5 (modification de l'orifice buccal et perte des dents cornées) apparaît le premier dans 90 % des cas. Le signe « S » est présent. Les pattes postérieures sont souvent grêles, à doigts mal différenciés, les pattes antérieures incomplètement dégagées (la série numérique s'intercale en grande partie entre E et F au lieu d'encadrer F); la région caudale est très réduite.

Par *thyroxination et illumination permanente* combinées, les symptômes de métamorphose se succèdent dans l'ordre suivant : 5, 1, 2 + 3, 6, 4 + 7, 8, 9, 10, le signe « S » apparaît rarement : il y a donc une régulation certaine.

L'animal ainsi traité est, une fois métamorphosé, plus gros, mieux conformé que les témoins de contrôle thyroxinés. Le museau est semblable à celui d'un témoin normal, les pattes postérieures sont robustes avec des doigts bien formés distincts; de même les pattes antérieures. La région caudale régresse lentement et progressivement.

Du point de vue anatomique, le têtard thyroxiné et éclairé garde plus longtemps ses organes larvaires à l'état fonctionnel : son intestin régressant plus lentement, l'animal s'alimente plus longtemps que le têtard thyroxiné.

Pour une thyroxination plus intense : 1 pour 10 millions, les différences sont encore plus nettes chez les sujets non éclairés. Les monstruosités, les difformités ne sont plus discrètes comme avec la dose de 1 pour 20 millions mais très manifestes : il y a perturbation même dans la série des stades désignés par des lettres : F (sortie des pattes antérieures) s'intercalant par exemple entre B et C (stades à pattes postérieures encore rudimentaires), tandis que chez les « thyroxinés-éclairés », les stades E et F sont normaux et à leur place.

La peau, au moment où l'animal thyroxiné tend à quitter le milieu aquatique est du type larvaire : noirâtre, lisse; celle des sujets thyroxinés et éclairés est au même moment, claire mouchetée de noir, pustuleuse.

En conclusion. — Jusqu'ici, la thyroxine seule ne nous avait pas permis d'obtenir aussi rapidement une métamorphose conduisant à de petits

crapauds morphologiquement normaux et *viables*. Des animaux viables n'avaient été obtenus qu'avec la dose de 1 pour 200 millions, mais avec un temps de traitement très long.

Ces expériences et observations attirent l'attention sur un aspect nouveau de l'importance d'un excédent de lumière dans le développement et la métamorphose des têtards d'Amphibiens.

(*) Séance du 10 août 1959.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, Bordeaux, 8 juillet 1959 (sous presse).

(Laboratoire de Biologie animale, P.C.B.-S.P.C.N., Faculté des Sciences, Bordeaux.)

GÉNÉTIQUE. — *Preuve expérimentale de la nature hybride de* Chrysotribax bugareti *Jean.* (*Coléopt. Carab.*). Note (*) de M. **Clément Puisségur**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La description en 1941 de *Chrysotribax bugareti* comme espèce distincte a suscité de vives réactions chez certains entomologistes. D'une part, en effet, elle ne se fondait que sur deux exemplaires seulement, étiquetés, l'un (♀) : Moulin de la Gravette, Montagne Noire, l'autre (♂) : Rennes-les-Bains, Corbières, c'est-à-dire en provenance de deux régions où justement les Carabes ont été chassés de longue date avec le maximum d'application et de ténacité ; d'autre part, l'aspect de ces deux insectes, remarquables dès le premier regard par leurs caractères composites, n'était pas sans évoquer une possibilité d'hybridation. En fait, presque tous les spécialistes penchaient pour cette dernière explication, tout en hésitant sur la nature des espèces génitrices.

Abordant en 1957 le problème [1], j'en montrais toute la complexité et émettais l'hypothèse que *bugareti* pourrait bien résulter d'un croisement intersubgénérique entre *Chrysotribax hispanus* F. et *Chrysocarabus auronitens festivus* Dej., soulignant que la solution ne pourrait venir que de croisements expérimentaux.

Mon hypothèse est pleinement vérifiée aujourd'hui. En effet, après plusieurs années d'essais infructueux, j'ai réussi à obtenir de ces deux espèces cinq hybrides (trois femelles et deux mâles) ressemblant de très près au couple original du Muséum.

Sens du croisement : ♀ *hispanus* × ♂ *festivus*.

Provenance de géniteurs : ♀ vierges obtenues d'élevage à partir d'un couple capturé à Saint-Pierre-de-la-Fage, Hérault ; ♂ provenant de Colombiès, Aveyron.

Trois de ces insectes, une femelle et deux mâles, ont été gardés vivants. Une autre femelle, porteuse d'anomalies diverses, n'a vécu que deux jours ; la dernière femelle a été sacrifiée au bout d'un mois pour études. Les caractères qui suivent se rapportent à ces deux femelles. Présentés ici succinctement, ils seront approfondis ultérieurement.

Insecte plus convexe, moins allongé qu'*hispanus*, mais plus long que *festivus*. Coloration d'un doré cuivré, avec reflets verdâtres, surtout sur la tête et les flancs élytraux, les marges élytrales un peu pourprées ; scape et fémurs rougeâtres, comme chez *festivus* ; tête et pronotum moins densément et profondément ponctués que chez *hispanus*, moins ridés que chez *festivus* ; pronotum de l'une des femelles transverse, moins rétréci en arrière que chez *festivus*, à lobes postérieurs moins développés et saillants que chez *hispanus*, mais plus marqués que chez *festivus* ; l'autre femelle a un pronotum de forme anormale ; ce dernier insecte porte des élytres convexes

et assez étroits, tandis que ceux de l'autre femelle, mal mis en place, disjoints, l'un tordu, l'autre plissé sur lui-même, se prêtent mal à une étude précise; sculpture conforme à la description, avec des lignes primaires plus lâchement caténulées que chez les exemplaires du Muséum; ni soies gulaires ni soies labiales; ailes membraneuses moins longues que chez *hispanus*, mais bien moins réduites que chez *festivus*.

Mes hybrides expérimentaux ne présentent avec les hybrides naturels que des différences de détail dues en particulier à ce que dans les deux cas les géniteurs ne proviennent pas des mêmes régions et appartiennent à des sous-espèces différentes. C'est ainsi par exemple que les *hispanus* maternels des hybrides expérimentaux différaient notablement, surtout par leur très petite taille et leur sveltesse, de la sous-espèce *latissimus* de la Montagne Noire, la plus grande et la plus large de toutes. Aussi n'est-il pas étonnant de constater la taille réduite de mes hybrides (24,5 et 27 mm) ainsi que leur moindre largeur, leur pronotum latéralement moins dilaté, leurs chaînons primaires moins nombreux.

Les aires des deux espèces génitrices se superposent largement dans plusieurs départements du Massif Central et en particulier en Montagne Noire, patrie de la femelle hybride du Muséum. Le fait que sur une pareille étendue on n'ait pas trouvé davantage d'hybrides identiques implique le peu d'affinités génétiques entre *hispanus* et *festivus*, bien mises en évidence aussi par mes expériences difficiles.

Par contre, si *hispanus* existe dans les Corbières, *festivus* ne s'y trouve pas. Une difficulté s'élève alors pour expliquer le *bugareti* de Rennes-les-Bains. Elle me paraît insurmontable si l'on n'admet pas pour ce dernier insecte une erreur d'étiquette. En effet, les deux hybrides du Muséum et mes hybrides expérimentaux se ressemblent de si près qu'il me paraît impossible qu'ils ne résultent pas d'un même croisement. D'autre part, il n'existe dans les environs de Rennes-les-Bains aucun *Chrysocarabus* susceptible d'engendrer avec *hispanus* des insectes semblables aux hybrides étudiés.

On était autrefois bien moins exigeant qu'aujourd'hui pour la précision des localités de capture. De plus, Montagne Noire et Corbières ne sont distantes que d'une cinquantaine de kilomètres et il est bien possible qu'un chasseur au service d'Oberthür, dans la collection duquel figurait le mâle hybride de Rennes-les-Bains, ait mélangé dans un même flacon des insectes de plusieurs localités.

En conclusion, la synthèse expérimentale de *Chrysotribax bugareti* apporte la preuve décisive qu'il n'a aucune validité spécifique et éteint la controverse allumée autour de la place systématique de ce Carabe.

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) C. PUISSÉGUR, *Vie et Milieu*, 8, n° 2, 1957, p. 188-190.

GÉNÉTIQUE BIOCHIMIQUE. — *Gènes de structure et gènes de régulation dans la biosynthèse des protéines.* Note de MM. **François Jacob** et **Jacques Monod**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Il est aujourd'hui admis que la structure d'une protéine est déterminée par un gène qui perpétue l'information nécessaire. On sait aussi que l'expression de cette information (la synthèse de la protéine) est, dans beaucoup de systèmes, gouvernée par des agents spécifiques qui provoquent ou inhibent électivement la synthèse de la protéine. C'est le cas notamment des enzymes inductibles ou répressibles ainsi que des bactéries lysogènes. Au premier abord, les mécanismes gouvernant l'expression des « gènes de structure » dans ces différents systèmes apparaissent profondément dissemblables. L'analyse de ces systèmes révèle cependant des analogies remarquables.

1. La synthèse de la β-galactosidase et de la galactoside-perméase chez *E. coli* sauvage est inductible par des galactosides exogènes. Des mutants constitutifs ont été isolés, chez lesquels ces synthèses sont spontanées. Or ces mutations interviennent dans un cistron (i) indépendant dans son expression de ceux qui gouvernent la structure de l'enzyme (z) et de la perméase (y). L'allèle inductible (i^+) est dominant sur le constitutif (i^-) et l'étude de son expression chez les diploïdes indique qu'il gouverne la formation d'un répresseur cytoplasmique qui inhibe la synthèse de la galactosidase et de la perméase, à moins qu'un inducteur exogène ne lève cette inhibition [1].

2. La formation de la séquence d'enzymes responsables de la synthèse du tryptophane chez *E. coli* sauvage est répressible par le tryptophane [2]. Des mutants non répressibles ont été isolés chez lesquels l'effet répresseur du tryptophane est aboli pour toutes les enzymes de la séquence à la fois. Or ces mutations intéressent un gène « régulateur » distinct de ceux qui déterminent la capacité de synthétiser chacunes de ces enzymes individuellement. L'allèle répressible (R^+_{Try}) du gène « régulateur » est dominant sur l'allèle non répressible (R^-_{Try}). Son rôle paraît être de provoquer la synthèse, en présence de tryptophane, d'un répresseur qui inhibe la synthèse de chacunes des enzymes appartenant à la séquence [3].

3. Chez *E. coli* lysogène, l'expression des fonctions virales (liée selon toute apparence à la synthèse de protéines spécifiques déterminées par des gènes du phage) est inhibée aussi bien pour le prophage que pour les génomes phagiques introduits par surinfection (immunité). Chez des mérodiploïdes hétérozygotes pour la présence du prophage λ, le caractère « immunité » est dominant sur « sensibilité ». Il est lié à un gène *c* du phage dont l'expression dans le cytoplasme des bactéries lysogènes semble correspondre à la présence d'un répresseur qui inhiberait spécifiquement une ou plusieurs réactions (synthèses de protéines) permettant au génome phagique d'entrer

dans la phase de reproduction végétative. Certaines mutations de ce gène suppriment chez le phage la capacité de lysogéniser sans altérer sa sensibilité au répresseur. Ces mutants se comportent comme s'ils avaient perdu le pouvoir de synthétiser le répresseur et sont exactement comparables aux mutants « constitutifs » du système galactosidase-perméase et aux mutants « déréprimés » du système anabolique du tryptophane [4].

Ces observations autorisent, croyons-nous, la conclusion que, dans la synthèse de beaucoup de protéines, un double déterminisme génétique intervient qui met en jeu deux gènes à fonctions distinctes : l'un (*gène de structure*) responsable de la structure de la molécule, l'autre (*gène régulateur*) gouvernant l'expression du premier par l'intermédiaire d'un répresseur. Une propriété particulièrement remarquable des gènes régulateurs ainsi définis est leur effet pléïotrope : dans les exemples connus, les mutations qui les inactivent affectent simultanément la synthèse de plusieurs protéines. Cette caractéristique distingue les gènes régulateurs des gènes de structure dont les effets paraissent strictement limités à une protéine, sinon à une séquence peptidique. Il semble, en outre, que l'expression d'un gène régulateur n'implique pas la synthèse d'une protéine : la conversion d'un cytoplasme d'*E. coli* i^- en cytoplasme i^+, c'est-à-dire la synthèse du répresseur, se produit en présence d'agents (5-méthyltryptophane, chloromycétine) qui bloquent la synthèse des protéines [5]. De même, dans les systèmes lysogènes, la transition de l'état non immun à l'état immun a lieu en présence de chloromycétine [4]. Ces résultats, quelle qu'en soit l'interprétation biochimique, opposent donc également les gènes régulateurs aux gènes de structure dont l'expression implique par définition la synthèse d'une protéine.

Ces observations posent le problème de la nature chimique du répresseur et de son lieu d'action. A ces questions on ne peut encore répondre. Mais il importe de souligner une corrélation sans doute significative. Dans les quelques exemples connus jusqu'à présent, les gènes de structure dont l'expression est soumise à un même gène régulateur (c'est-à-dire selon toute probabilité à un répresseur unique) sont étroitement liés. L'hypothèse se présente donc que l'action du répresseur dépend d'une structure commune au groupe de gènes dont il gouverne l'expression. Trois possibilités sont à envisager : 1° cette structure commune pourrait être répétée dans chacun de ces gènes (et dans leurs intermédiaires cytoplasmiques); dans ce cas, certaines mutations pourraient supprimer la sensibilité au répresseur pour la synthèse de chaque enzyme *séparément*. Ces mutants seraient des *constitutifs dominants non pléïotropes;* 2° la structure serait une chaîne peptidique commune aux protéines du groupe, déterminée par un cistron indépendant et sur laquelle agirait le répresseur. Dans ce cas, certaines mutations de ce cistron pourraient supprimer la sensibilité au répresseur pour toutes les enzymes du groupe simultanément. Ces mutants apparaîtraient comme des *constitutifs dominants pléïotropes* dont l'effet

se manifesterait aussi bien en *cis* qu'en *trans* dans des diploïdes. D'autres mutations de ce cistron pourraient entraîner l'inactivation du groupe entier d'enzymes. Elles seraient récessives pléïotropes. Ces deux hypothèses toutefois ne rendent pas compte de la « règle » du groupement des gènes dont l'expression est soumise à un même répresseur; 3° l'expression du groupe de gènes serait liée à une structure unique, sensible au répresseur et commandant leur activité. Une mutation intervenant dans cette structure hypothétique, qu'on pourrait appeler l'« *opérateur* » du groupe de gènes qu'elle commanderait, pourrait se traduire par une perte de sensibilité au répresseur. De tels mutants apparaîtraient comme des *constitutifs dominants pléïotropes*. En outre, leur action ne devrait s'exercer que sur les gènes de structure placés en position *cis* par rapport à l' « opérateur » dans un diploïde. Ce modèle expliquerait le groupement des gènes de structure soumis à un même régulateur et, d'une façon plus générale, la corrélation observée chez les bactéries ([6]) entre association fonctionnelle et liaison génétique pour les systèmes enzymatiques séquentiels. Remarquons aussi que des mutations simples se traduisant par la perte simultanée de la capacité à synthétiser plusieurs protéines génétiquement liées pourraient s'expliquer comme affectant un « opérateur » ([7]).

(1) A. B. Pardee, F. Jacob et J. Monod, *J. Mol. Biol.*, 1959 (sous presse).
(2) J. Monod et G. Cohen-Bazire, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 530.
(3) G. N. Cohen et F. Jacob, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3490.
(4) F. Jacob et A. M. Campbell, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3219.
(5) A. B. Pardee et L. Prestidge (sous presse).
(6) M. Demerec, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 21, 1956, p. 113.
(7) Ce travail a bénéficié du soutien du « Jane Coffin Childs Memorial Fund » et de la « National Science Foundation ».

BIOCHIMIE. — *Études sur la biosynthèse de la cellulose. Biosynthèse réversible de cellulose uniformément marquée par* ^{14}C. Note (*) de Mlle **Claire Margerie** et M. **Claude Péaud-Lenoël**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Des expériences d'incorporation de ^{14}C dans la cellulose de racines de blé isolées et cultivées sur saccharose uniformément marqué par ^{14}C, montrent qu'il existe un échange continu de radioactivité entre la fraction cellulaire soluble dans l'alcool dilué et la cellulose.

Les expériences suivantes ont été entreprises pour savoir s'il se produit un échange de chaînons glucidiques entre la cellulose des parois des cellules végétales en croissance et l'ensemble des métabolites solubles contenu dans les mêmes cellules.

Des racines isolées de blé en germination ont été mises en incubation en présence de saccharose uniformément marqué par ^{14}C, puis, au cours d'une post-incubation en milieu non radioactif, le sucre radioactif ayant pénétré dans les cellules est utilisé dans le métabolisme. On laisse l'expérience se poursuivre pendant 45 h, et l'on mesure sur des prélèvements successifs la radioactivité du milieu de culture, celle de l'extrait hydro-alcoolique des racines et la radioactivité contenue dans la cellulose.

Nous avons employé la variété « Cappelle » de *Triticum sativum* que nous devons à M. Vincent (Station Agronomique de Versailles). Les grains stérilisés sont mis en germination 48 h à 22° C; 130 racines sont alors coupées à 7 mm de leur sommet et mises en incubation 2 h à 22° C dans 0,5 ml de milieu liquide synthétique (R) composé d'après les données d'Almestrand (1). La source de carbone est du saccharose uniformément marqué par ^{14}C (10 μC) 4.10^{-2} M. Les racines sont alors lavées rapidement par le même milieu, mais non radioactif, puis remises en incubation sur milieu (R), soit sans source de carbone, soit contenant du saccharose non marqué 5.10^{-2} M.

Des groupes de cinq racines sont placés dans 0,5 ml de milieu à 22° C, sur un tambour tournant. L'allongement des racines est très lent en absence de source de carbone. Il est de 0,7 mm/h, en moyenne, sur milieu saccharosé.

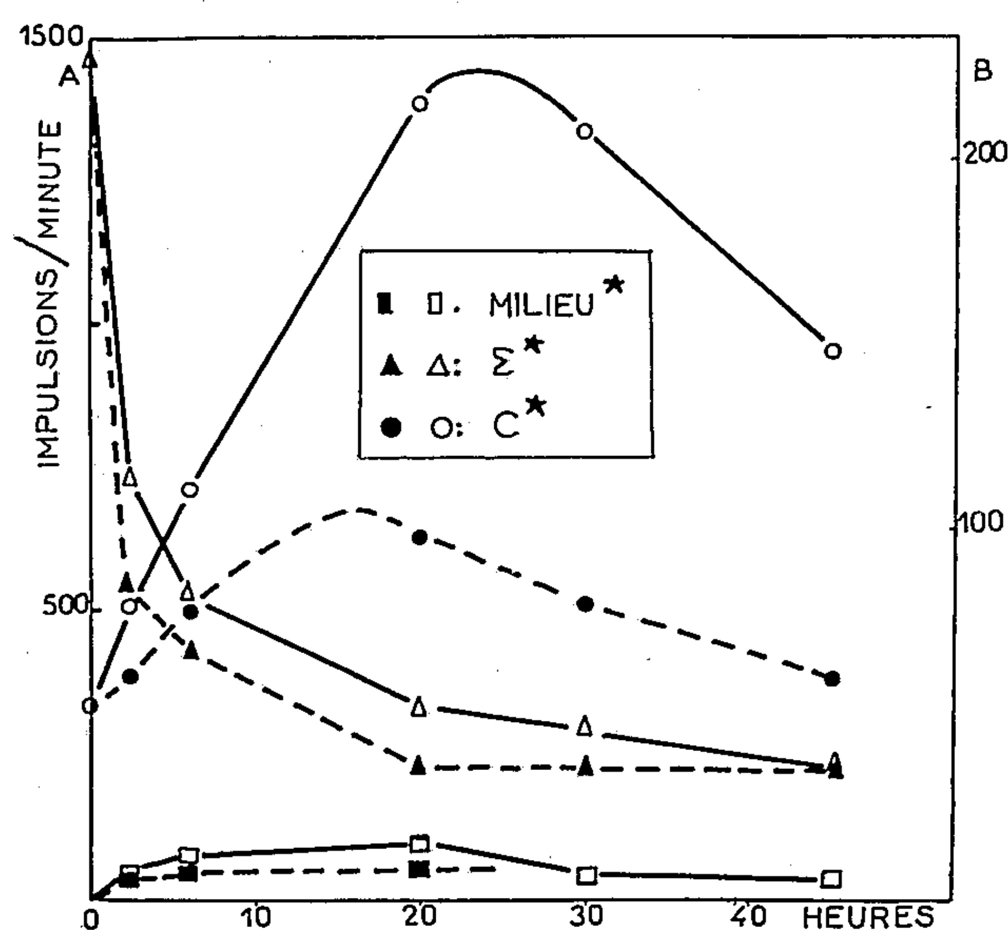
Lors du prélèvement de chaque groupe, on recueille le milieu et l'on mesure sa radioactivité, puis on traite les racines par l'éthanol à 50 % (v/v) bouillant. L'extrait alcoolique contient un ensemble de métabolites solubles Σ dont la radioactivité mesurée est représentée par Σ^* dans ce qui suit.

Après l'extraction à l'alcool, la cellulose de chaque prélèvement est purifiée par la méthode de Cronshaw, Myers et Preston (2), adaptée à des microprélèvements, puis étalée pour mesurer sa radioactivité (C^*). La cellulose obtenue contient 85 % au moins de son poids de glucose polymérisé.

La chromatographie après hydrolyse n'y décèle pas d'autre glucide radioactif que le glucose. Les résultats de ces mesures faites sur au moins 1000 impulsions, sont figurés sur les courbes ci-jointes.

1° On constate une baisse continue de Σ^*, plus rapide en présence de sucre non marqué dans le milieu. Cette diminution de Σ^* correspond sans doute à son utilisation dans les dégradations et les synthèses cellulaires, et à son passage partiel dans le milieu extérieur.

2° La radioactivité retrouvée dans le milieu au cours du temps n'est jamais qu'une fraction faible de celle de Σ^*. On constate que la vitesse



Radioactivité du milieu et radioactivités incorporées en fonction du temps. Trait plein : post-incubation sans saccharose; tirets : post-incubation avec du saccharose. Ordonnée A : radioactivités de Σ et du milieu; ordonnée B : radioactivité de la cellulose. Mesures rapportées à une racine.

d'apparition de la radioactivité dans le milieu est proportionnelle à Σ^* au-dessus d'une valeur donnée de Σ^*. Pour des valeurs inférieures, aucune radioactivité n'est émise dans le milieu, ce qui montre l'existence vraisemblable de métabolites solubles non échangeables. L'existence de cette fraction non échangeable est confirmée par le fait que Σ^* tend vers une limite qui n'est pas nulle.

3° La radioactivité incorporée dans la cellulose (C^*) augmente en fonction du temps jusqu'à un maximum, puis décroît. Plusieurs expériences nous ont montré que les vitesses initiales d'incorporation de radioactivité dans C^* étaient proportionnelles à Σ^*, ce qui nous permet de considérer que Σ^* contient au moins un précurseur de C^*. Supposons que l'ensemble des réactions génératrices de C^* à partir de Σ^* soient irréversibles : $\Sigma^* \rightarrow C^*$; dans ce cas, s'il se trouve un nombre donné de molécules précurseurs dans Σ^*, une certaine proportion d'entre elles sera constamment transformée en C^*, la valeur de C^* va tendre vers une limite

et restera alors constante. Cette hypothèse n'est pas confirmée par les faits.

Supposons, au contraire, qu'il existe entre C^* et Σ^* un échange de chaînons glucidiques suivant une ou plusieurs chaînes de réactions. Cet échange entraîne l'existence d'un équilibre biologique : $\Sigma^* \overset{K}{\rightleftharpoons} C^*$. Au départ, on introduit dans Σ^* un certain nombre de molécules marquées, et la cellulose n'est pas radioactive. On a donc nécessairement : $C^*/\Sigma^* < K$, il se forme alors de la cellulose marquée, ce qu'on observe. Après un certain temps, Σ^* diminuant constamment et C^* augmentant de même, il arrive que $C^*/\Sigma^* = K$. Dans ces conditions, $dC^*/dt = 0$. Après un temps plus long encore, Σ^* continue à diminuer, C^*/Σ^* tend à devenir plus grand que K, ce qui entraîne une baisse de la valeur de C^* : c'est bien ce que l'expérience montre.

Si nous supposons que les molécules marquées par ^{14}C se comportent de la même manière que les molécules non marquées, nous pouvons en déduire qu'il existe un échange de chaînons glucidiques entre la cellulose et l'ensemble des métabolites que nous avons désigné par Σ, et que cet échange entraîne le remaniement permanent de la cellulose au cours de la croissance des racines de blé.

Dans le cas (courbes en tirets) où l'on introduit, pendant la post-incubation, du saccharose non marqué dans le milieu de culture, l'équilibre $C^*/\Sigma^* = K$ est atteint à un niveau inférieur de C^*. Ceci nous paraît dû à l'abaissement de la pente à l'origine par compétition isotopique, et à l'abaissement du maximum en raison de la décroissance plus rapide de Σ^*. Mais l'allure de la courbe de variation de C^* ne s'en trouve pas modifiée, ce qui confirme les conclusions précédentes.

Il faut observer que les expériences décrites ne permettent pas de dire si l'échange se produit à une échelle moléculaire, cellulaire ou tissulaire.

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) A. ALMESTRAND, *Physiol. Plant.*, 10, 1957, p. 521.
(2) J. CRONSHAW, A. MYERS et R. D. PRESTON, *Biochim. Biophys. Act.*, 27, 1958, p. 89.

(*Laboratoire de Photosynthèse, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHARMACOLOGIE. — *Action comparée de la morphine et de son éther morpholinyléthylique.* Note (*) de M. **Raymond Cahen**, présentée par M. René Souèges.

A l'encontre de la morphine, la morpholinyléthylmorphine ne produit aucun effet stimulant, ni sur le système nerveux central du Rat et du Chat, ni sur l'intestin *in situ* du Chien. De là, une nouvelle évidence du caractère diphasique de la morphine dont l'une des phases peut être annulée par substitution d'un H phénolique par un radical morpholinyl-éthyl.

En 1869, Claude Bernard ([1]) a établi la dualité de l'action de la morphine « engourdissante et excitante ». Small, Eddy, Mosettig et Himmelsbach ([2]), étudiant 125 dérivés synthétiques de la morphine ont montré que le blocage de l'hydroxyle phénolique de la morphine augmente l'effet excitant convulsivant et diminue tous les autres effets pharmacologiques de la morphine. Il nous a paru intéressant de vérifier si cette règle s'appliquait à la morpholinyléthylmorphine, aminoalkyléther synthétisé par Chabrier, Giudicelli et Genot ([3]) qui résulte de la substitution d'un atome d'hydrogène phénolique de la morphine par le radical morpholinyléthyl et dont nos observations antérieures ([4]) avaient établi l'effet anticonvulsivant vis-à-vis du pentylènetétrazol.

Nous avons recherché si la morpholinyléthylmorphine possédait comme la morphine une composante « excitante » en utilisant trois tests pharmacologiques.

1. *Effet modificateur de l'action stimulante centrale de la strychnine.* — Les traités pharmacologiques classiques s'accordent pour admettre que la morphine potentialise les agents convulsivants. Hazelton et Koppanyi ([5]) avaient observé que la morphine augmente non seulement l'action convulsivante mais la toxicité du pentylènetétrazol chez le Lapin.

Nos expériences ont été effectuées sur le Rat mâle de souche Wistar, d'un poids variant entre 125 et 150 g. Sur 90 témoins, la strychnine injectée seule par voie sous-cutanée à la dose exprimée en alcaloïde de 1,25 mg/kg produit des convulsions sur 60 % des animaux. L'injection de la même dose de strychnine sur deux groupes de 10 rats soumis une demi-heure auparavant à l'injection sous-cutanée soit de 10 mg/kg, soit de 30 mg par kilogramme de chlorhydrate de morphine est convulsivante sur 100 % des animaux. Sur un troisième groupe de 15 rats ayant reçu une dose de 3 mg par kilogramme de chlorhydrate de morphine, la strychnine exerce des convulsions sur 50 % des animaux. La morpholinyléthylmorphine injectée aux doses de 50, 150, 200 et 450 mg/kg respectivement à quatre autres groupes de 30 rats chacun, diminue l'effet convulsivant de la strychnine qui s'observe respectivement sur 20, 13,3, 26,7 et 6,7 % des rats.

La morphine à la dose de 10 et 30 mg/kg augmente l'effet mortel de la strychnine qui, de 40 % chez les témoins soumis à l'injection sous-cutanée de 1,25 mg de strychnine, s'observe sur 70 et 93 % des animaux. Une faible dose de morphine, 3 mg/kg, ne modifie pas l'effet mortel de la strychnine. A toutes doses, soit 50, 150, 200 et 450 mg/kg, la morpholinyléthylmorphine diminue les effets mortels de la strychnine, la mortalité étant respectivement de 16,6, 7, 16 et 6,7 % des rats.

Ainsi à dose élevée, la morphine potentialise l'effet convulsivant de la strychnine; à dose faible, la morphine et à toutes doses la morpholinyléthylmorphine, diminuent cet effet.

2. *Folie morphinique chez le Chat.* — Le premier, Rosenbaum [6], en 1879, a décrit l'effet stimulant de la morphine chez le Chat. Tous les auteurs qui ont ultérieurement confirmé cet effet, désigné sous le nom de folie morphinique, semblent avoir confondu sous ce nom deux phénomènes essentiellement distincts; l'un commun aux poisons sympathomimétiques qui consiste en de la mydriase et de la piloérection; l'autre qui apparaît spécifique à la morphine dans cette espèce animale et qui consiste en une excitation motrice, violente, périodique et désordonnée, faite de mouvements en apparence sans but et qui semble en relation avec des phénomènes d'hallucination.

Il nous a paru curieux que Claude Bernard [7] qui, déjà en 1864, a étudié l'action de la morphine chez le Chat, n'ait pas décrit de tels phénomènes.

Sur 16 chats, nous avons observé régulièrement l'apparition de phénomènes d'excitation motrice et d'hallucination 30 à 45 mn après injection sous-cutanée de 15 et 20 mg/kg de chlorhydrate de morphine. Au contraire, aux doses de 0,1 et 0,2 mg/kg on observe des phénomènes de dépression où l'animal s'assied tranquillement dans un coin de la cage tant qu'il n'est pas dérangé par l'expérimentateur. Aux doses de 0,5, 1, 2 et 5 mg/kg l'excitation motrice est précédée par des phénomènes de dépression; on note également des signes de contentement ou de sociabilité : ronronnement, frottement contre la cage ou l'expérimentateur; toutefois, l'objectivité de ces tests reste discutable.

L'injection sous-cutanée de morpholinyléthylmorphine chez les mêmes chats à des doses de 5, 30, 60 et 160 mg/kg, ne produit que calme et indifférence.

La piloérection et la mydriase s'observent chez tous les chats recevant à toutes doses la morphine et la morpholinyléthylmorphine. Par contre, l'excitation motrice, prépondérante avec des doses élevées de morphine, ne s'observe pas avec le dérivé morpholinéthylique.

3. *Effet spasmogénique intestinal.* — Sur l'intestin *in situ* du Chien, la morphine provoque une augmentation du tonus de l'intestin grêle qui peut aller jusqu'à la contracture. En enregistrant le péristaltisme au moyen d'un ballonnet inséré au niveau du duodénum et du jéjunum et en suivant

les précisions expérimentales décrites par Krueger [8], nous avons pu reproduire, chez le Chien anesthésié au chloralose, des phénomènes de contracture et d'accroissement du péristaltisme sous l'effet d'injection des doses intraveineuses de 0,5 à 2 mg par kilogramme de chlorhydrate de morphine. Par contre, la morpholinyléthylmorphine à des doses variant de 0,5 à 4 mg/kg ne provoque aucun spasme intestinal; dans trois cas, on note une dépression du tonus, dans trois cas aucune action.

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) C. Bernard, *Bull. Thér.*, 77, 1869, p. 241-256.

(2) L. Small, N. B. Eddy, E. Mosettig et C. R. Himmelsbach, *Studies on drug addiction*, suppl. n° 138, Pub. H. R., Washington, 1938.

(3) P. Chabrier, P. Giudicelli et C. H. Genot, U. S. Patent n° 2.619.485, novembre 1952.

(4) R. L. Cahen, E. Groskinsky et P. Parisek, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 92, 1956, p. 305-308.

(5) W. Hazelton et T. Koppanyi, *J. Pharm. Exp. Ther.*, 69, 1940, p. 290.

(6) F. Rosenbaum, *Arch. exper. Path. Pharmakol.*, 15, 1879, p. 450.

(7) C. Bernard, *Arch. gén. de Méd.*, 2, 1864, p. 460.

(8) H. Krueger, *The Pharmacology of the opium alkaloids*, part I, suppl. n° 165, 1941, p. 1167.

(Laboratoires biologiques, 1, rue Georges-Médéric, Maisons-Alfort, Seine.)

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 29 juin 1959.)

Note présentée le 22 juin 1959, de Mme *Hélène Bailly-Choumara* et M. *Jean-Paul Adam*, *Anopheles maliensis* n. sp. (*Diphtera Cilicidæ*), une espèce nouvelle d'Anophélinés du Fouta-Djalon (République de Guinée) :

Page 3742, fin du résumé, *au lieu de* La chétotaxie thoracique de la larve le classe dans la série *b* du groupe *Neomyzomyia*, *lire* La chétotaxie thoracique de la larve d'*A. maliensis* le fait par ailleurs classer dans la série (*b*) du groupe *Neomyzomyia* avec *A. buxtoni* Service tandis que *A. machardyi* Edwards appartient à la série (*a*) du même groupe.

Page 3742, dernier paragraphe, *au lieu de* Nous avons vu que c'est ce dernier caractère qui sépare les larves de notre Anophèle de celles de *machardyi* et *buxtoni*, rangés tous deux dans la série *a* du même groupe, *lire* Nous avons vu que c'est ce dernier caractère qui sépare les larves de notre Anophèle de celles de *machardyi* rangé dans la série (*a*) du même groupe.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 OCTOBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS. NOTICES NÉCROLOGIQUES.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Reims, le 8 octobre, de M. **GEORGES DURAND-VIEL**, Membre de la Section de Géographie et Navigation, et celui de M. **BALTHASAR VAN DER POL**, Correspondant pour les Sections des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie, survenu à Wassenaar, Pays-Bas, le 6 octobre. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants en signe de deuil et donne ensuite la parole à M. **DONATIEN COT** pour la lecture de l'Allocution nécrologique sur M. **DURAND-VIEL**.

La Notice nécrologique d'usage sur M. **VAN DER POL** est déposée en la présente séance par M. **HIPPOLYTE PARODI**.

*Notice nécrologique sur l'*AMIRAL DURAND-VIEL, par M. **DONATIEN COT**.

M. **GEORGES DURAND-VIEL**, qui vient de nous quitter le 8 octobre, est né au Havre le 11 mars 1875. Entré à l'École Navale le 1er octobre 1892, il fut nommé Aspirant de 2e classe le 1er août 1894, Enseigne de vaisseau le 5 octobre 1897 et Lieutenant de vaisseau le 6 avril 1906. Pendant trois ans, il exerça ensuite successivement le commandement de plusieurs sous-marins : le *Gymnote* et l'*Esturgeon* en 1906, l'*Aigrette* munie d'un moteur Diesel en 1907 et 1908, puis le torpilleur *Lansquenet* en 1914 et 1915. Comme Capitaine de frégate, il fut placé à la tête d'une Escadrille de torpilleurs de 1917 à 1919. Comme Capitaine de vaisseau, il commanda le cuirassé *Provence* pendant deux ans à partir de 1919. Nommé Chef du Cabinet militaire du Ministre de la Marine en 1921, il exerça le commandement du cuirassé *Provence* en 1922 et fut nommé Sous-Chef d'État-Major général de la Marine en 1923.

Contre-Amiral le 20 mars 1924, Vice-Amiral le 15 mars 1928, Commandant en Chef la 1re escadre de 1929 à 1931, Chef d'État-Major général et Vice-Président du Conseil Supérieur de la Marine le 1er mai 1931.

Il fut élu Membre de l'Académie des Sciences en 1935, dans la Section de Géographie et Navigation, à la place laissée vacante par le décès du Vice-Amiral Fournier.

Il faisait également partie de l'Académie de Marine.

Il était Grand-Croix de la Légion d'honneur.

Au cours de sa brillante carrière, M. Durand-Viel a fait preuve d'une haute culture scientifique et d'une aptitude remarquable pour la recherche.

Un premier Mémoire paru dans la *Revue maritime* en septembre 1904 sous le titre : *Moteurs à gaz et à pétrole* était destiné à mettre à la portée du personnel des sous-marins de l'époque, la théorie des moteurs à explosion et, plus sommairement, celle du moteur Diesel, dont on commençait à envisager l'emploi dans la Marine. La compétence dont l'auteur fait preuve dans ce domaine s'explique lorsqu'on sait qu'il était entré par alliance dans la famille d'Augustin Normand, le célèbre architecte naval havrais, Correspondant de l'Académie des Sciences. Les mêmes qualités se retrouvent dans un second Mémoire : *Moteurs à explosion et machines à vapeur appliqués à la navigation,* publié en 1906 chez Chapelot et Cie qui est une œuvre scientifique originale. S'appuyant sur une formule établie par Augustin Normand, l'auteur donne une relation entre le nombre de tours des hélices, le déplacement et la vitesse prévue. Il parvient à des conclusions intéressantes que l'expérience a complètement confirmées par la suite.

Au cours de ses deux années de commandement sur des sous-marins, notre regretté confrère a été le premier à signaler au Ministre l'erreur de visée pouvant atteindre 10°, due à la flexion des périscopes dont le réticule se trouvait alors à la partie inférieure du tube. Il reçut à ce sujet une lettre du Directeur central des Constructions Navales pour son « intéressant travail ».

Sur les sous-marins de l'époque, munis comme l'*Aigrette* de trois gouvernails de plongée, le mouvement indépendant des trois barres n'allait pas sans quelques inconvénients qui pouvaient rendre délicates les manœuvres d'immersion. Après une analyse attentive du phénomène, M. Durand-Viel reconnut qu'il y aurait intérêt à affecter la barre centrale au maintien de la plongée et à conjuguer mécaniquement les barres extrêmes. Les graphiques d'enregistrement montrèrent de façon frappante la justesse de ses conclusions et il reçut à cette occasion les félicitations du Ministre sous le timbre de la Direction centrale des Constructions Navales.

Une des questions importantes qui se posaient alors aux Commandants de sous-marins en cas de guerre était celle du temps nécessaire pour passer, aussitôt l'attaque de l'ennemi, à l'*immersion de sécurité,* c'est-à-dire à une profondeur inférieure à celle de la quille des plus forts navires. Après une

étude très complète des phénomènes observés au cours de plongées, M. Durand-Viel suggéra un programme d'expériences pour déterminer les éléments fixes du problème et parvint à montrer comment on pourrait utiliser certains éléments variables, tels que la vitesse, la flottabilité initiale, etc. pour améliorer la rapidité de la plongée.

Cette étude eut une grande influence sur le développement de la technique sous-marine. Le Vice-Amiral Fournier, qui était alors Inspecteur Général permanent des Flottiles de Torpilleurs et Sous-marins, tint à embarquer lui-même sur l'*Aigrette* pour contrôler les conclusions de l'auteur.

Rappelons encore que M. Durand-Viel a proposé l'installation à bord des sous-marins d'une bouée téléphonique utilisable en cas d'accident et plusieurs autres modifications de détail qui lui furent suggérées par une observation assidue des appareils et par la ferme volonté de concourir à leur perfectionnement.

Devenu officier canonnier, de 1908 à 1911, il s'intéressa durant cette période à l'amélioration de l'Artillerie Navale et à la conduite du tir à la mer. Il étudie les causes d'erreur dans les tirs d'escadre, les classe méthodiquement et en observe exactement les effets. Il préconise l'emploi d'un ponton à roulis artificiel en vue de perfectionner l'entraînement des canonniers par roulis. Dans un Mémoire annexe, il donne un avant-projet de ce ponton qui fut construit quelques années plus tard par les services techniques.

En 1912, M. Durand-Viel, en stage à l'École supérieure de Marine, établit un projet de cuirassé rapide avec calculs et plans, qui ne fut pas réalisé, faute de crédits et dont plusieurs dispositions furent adoptées, bien des années plus tard, dans le cuirassé *Dunkerque*.

Nous mentionnerons encore les formules théoriques que M. Durand-Viel, s'appuyant sur la théorie des probabilités, eut le mérite d'établir le premier pour servir de bases à la loi des cadres de la marine de 1913 et qui avaient attiré l'attention de Paul Painlevé, alors rapporteur du budget de la Marine à la Chambre des Députés, formules qu'on décida d'appliquer aux lois des cadres ultérieures.

Pendant la première guerre mondiale, M. Durand-Viel, placé à la tête d'une escadrille de torpilleurs, eut l'occasion de rédiger à l'usage de nos alliés italiens une brochure sur les modalités de la chasse aux sous-marins qui lui valut les félicitations du Vice-Amiral Duc des Abruzzes, Commandant en Chef de l'Armée navale italienne.

Dans les postes de plus en plus importants qui lui furent confiés en fin de carrière, l'Amiral Durand-Viel ne cessa d'inciter ses collaborateurs à suivre son exemple en faisant constamment appel aux ressources de la Science.

C'est à son autorité qu'on doit l'introduction dans la Marine des méthodes psychotechniques pour la sélection du personnel, méthodes qui sont appli-

quées de nos jours pour le recrutement de toutes les spécialités nécessaires à la Flotte.

C'est lui qui, devenu Vice-Amiral et Commandant en Chef la 1re escadre, parvint, en mettant en œuvre toutes les ressources de la technique, à conserver parmi nos forces navales le torpilleur *Mistral*, d'une valeur de 24 millions de francs-or, dangereusement échoué sur un récif au large de Saint-Tropez.

Nous l'avons connu parmi nous, toujours bienveillant, dévoué et d'une humeur égale. Nous conserverons de lui le souvenir d'un grand marin, modeste et savant.

A son épouse éplorée, à ses enfants, à toute sa famille, l'Académie adresse ses condoléances émues.

Notice nécrologique sur Louis Roy (*), *Correspondant de l'Académie*, par M. **Léopold Escande.**

Nous nous faisons un devoir de rendre hommage à la mémoire de notre regretté collègue le Professeur **Louis Roy** qui fut aussi notre Maître éminent et notre excellent ami ([1]).

Né en 1882 à Troyes où il commence ses études qu'il poursuit à la Faculté des Sciences de Lille, il y passe ses trois certificats de licence avec la mention très bien, ce qui lui vaut l'attribution du prix de licence de cette Faculté.

Après avoir suivi l'enseignement de l'École Supérieure d'Électricité de Paris, il est tout d'abord ingénieur à la Société Alsacienne de Constructions mécaniques de Belfort, mais ne tarde pas à être rappelé par l'École Supérieure d'Électricité où il devient pendant huit ans préparateur et chef de travaux : il met à profit cette période pour préparer à Paris deux nouveaux certificats de licence qu'il passe avec la mention bien et une thèse de Doctorat sur *Les propriétés thermomécaniques des corps solides* (Paris, 1910).

Dans ce travail, il considère le cas d'une barre métallique suspendue en son milieu et dont on suppose que les tronçons élémentaires subissent de rapides échauffements initiaux quelconques. Il déduit de ces données les variations de température et de position des diverses portions infinitésimales de la barre, en étudiant principalement ses mouvements vibratoires et longitudinaux. C'est là l'exemple le plus intéressant de cette branche de la thermomécanique inaugurée vers 1835 par Duhamel, mais dont on n'avait fait jusqu'alors que des applications à des cas compliqués et peu naturels.

En comparant la hauteur et l'intensité des sons provenant de ces vibrations d'origine calorifique avec celles qu'auraient produites des dilatations ou des contractions identiques provoquées à la température ambiante par une cause mécanique, il met en évidence des phénomènes concrets qu'il a pu observer dans le cas d'assez longues barres.

De 1911 à 1914, il fait paraître une dizaine de Mémoires sur des questions d'élasticité particulièrement ardues; il étudie les petits mouvements de solides élastiques affectés de viscosité, c'est-à-dire dans lesquels les forces élastiques s'accompagnent de frottements intérieurs proportionnels aux vitesses de déformation des éléments de volume, et il considère les trois cas des fils minces, des membranes flexibles et des milieux indéfinis à trois dimensions. Ces phénomènes de viscosité introduisent dans les équations générales aux dérivées partielles des termes du troisième ordre qui rendent les solutions analytiques de plus en plus complexes à mesure qu'augmentent les coefficients qui affectent ces termes.

Louis Roy a eu le grand mérite de triompher de ces difficultés théo-

riques en affirmant des qualités de géomètre qui ne le cédaient en rien à celles du physicien : c'est ainsi que, dans le cas des petits mouvements d'un milieu indéfini à trois dimensions, il arrive à la solution par des intégrales triples susceptibles d'une interprétation géométrique.

Déjà hautement apprécié pour ses travaux, il devient, en 1913, répétiteur et examinateur d'entrée à l'École de Physique et Chimie industrielles de la Ville de Paris; en 1914, chargé de conférences à la Faculté des Sciences de Nancy; en 1915, chargé des cours de Mécanique rationnelle et de Mécanique appliquée à la Faculté des Sciences de Toulouse et en 1919, professeur titulaire de la chaire correspondante qu'il devait conserver jusqu'à la fin de sa carrière.

Les recherches de Louis Roy s'orientent, de 1916 à 1924, soit vers l'Électrodynamique de Helmholtz-Duhem à laquelle il consacre d'importants travaux comportant des applications à des problèmes concrets, soit vers l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques planes périodiques, de leur réflexion et de leur réfraction, étude qu'il applique aux phénomènes lumineux dans les corps biréfringents.

Les formules générales qu'il donne pour les milieux homogènes à la fois diélectriques et conducteurs présentent un parallélisme frappant avec celles auxquelles on arriverait en suivant la voie ouverte jadis par Fresnel, mais aussi avec des théories plus modernes par exemple sur la propagation de la lumière dans les milieux opaques et homogènes, mais anisotropes.

Après 1924, Louis Roy porte tous ses efforts sur les lignes et les surfaces élastiques, étudiant successivement la propagation des ondes sur une ligne élastique, leur loi adiabatique mécanique, les équations générales des surfaces élastiques, leurs petits mouvements, la propagation des ondes sur ces surfaces, le cas particulier des ondes de choc, etc.

Ces travaux de recherches ne l'empêchent nullement d'apporter tous ses soins à son enseignement de la Faculté des Sciences et de l'Institut Électrotechnique de Toulouse sur lequel il fait paraître d'importants Ouvrages didactiques aussi remarquables par la clarté des données ou des hypothèses de base que par la rigueur des raisonnements ou des démonstrations, tels un Cours de Mécanique rationnelle en quatre volumes, un traité de Statique graphique et Résistance des matériaux, un autre sur l'Électrodynamique des milieux isotropes au repos d'après Helmholtz et Duhem, un cours d'Électricité générale, des Recueils de problèmes, etc.

Louis Roy a son violon d'Ingres qui est la Science astronomique. Après avoir satisfait sa première curiosité des phénomènes célestes avec une lunette de fortune dont l'objectif était un simple verre de bésicle, il fait construire de beaux instruments qui lui permettent d'exécuter de remarquables dessins des surfaces planétaires; bientôt, ils ne lui suffisent plus et il utilise le grand Équatorial de l'Observatoire de Toulouse pour effectuer la longue série de mesures qui forme la base de son travail sur le diamètre apparent des disques stellaires et le pouvoir séparateur. On se

souvient encore à l'Observatoire de son talent d'observateur habile et passionné à qui les étoiles faisaient oublier jusqu'aux heures des repas et du sommeil.

Correspondant de l'Académie des Sciences pour la Section de Mécanique à 45 ans, il est en 1929 professeur d'échange à l'Université libre de Bruxelles, en 1933 président de la Société d'Astronomie populaire de Toulouse, où il fait de nombreuses conférences, en 1935 chevalier de la Légion d'honneur, en 1937 président de l'Académie des Sciences, Inscriptions et Belles-Lettres de Toulouse.

Il serait trop long d'évoquer, même très brièvement, tous les travaux qu'il a publiés dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, les *Annales de l'École Normale Supérieure*, le *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, le *Journal de l'École Polytechnique*, les *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, les *Annales de l'Observatoire de Toulouse*, le *Journal de Physique théorique et appliquée*, la *Lumière électrique*, la *Revue Générale d'Électricité*, le *Bulletin de la Société Internationale des Électriciens*, le *Bulletin de la Société Française pour l'Avancement des Sciences*, les *Mémoires de l'Académie des Sciences, Inscriptions et Belles-Lettres de Toulouse*, la *Technique Moderne*, le *Génie Civil*, le *Bulletin des Ingénieurs de l'Institut Électrotechnique et de Mécanique appliquée de Toulouse*, le *Bulletin de la Société de Géographie de Toulouse*, l'*Astronomie*, le *Bulletin de la Société d'Astronomie populaire de Toulouse*, les *Comptes Rendus des Congrès des Sociétés Savantes et du Congrès International de Mécanique appliquée*, le *Bulletin Technique de l'Association des Ingénieurs de l'École Polytechnique de Bruxelles*, etc.

Auteur de 140 Notes, Mémoires et Ouvrages qui se rapportent aux branches les plus diverses des Mathématiques, de la Mécanique, de la Physique et de l'Astronomie, depuis les théories les plus abstraites jusqu'aux applications les plus pratiques, tous remarquables par l'originalité des conceptions, la clarté des exposés, la logique et la rigueur des raisonnements, le Professeur Roy rcstera une grande figure de la Science française dont nul n'oubliera la haute stature, le langage impeccable et précis, l'autorité de jugement, le souci constant de perfection et de justice.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) Cette Notice a été établie avec la collaboration de M. Émile Paloque, Directeur de l'Observatoire de Toulouse.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

A la demande de l'auteur, les plis cachetés acceptés en les séances des 4 et 11 février 1957, 13 janvier et 12 mai 1958 et enregistrés sous les nos 13 639, 13 642, 13 763 et 13 831, sont ouverts par M. le Président. Les documents qui en sont retirés seront soumis à l'examen de la Section d'Astronomie.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Philibert Guinier**, un volume de M. Georges Plaisance intitulé : *Les formations végétales et paysages ruraux. Lexique et guide bibliographique*, dont il a écrit la *Préface*;

— par M. **Georges Bouligand**, la sixième édition du livre intitulé : *Mécanique rationnelle. Cours et problèmes résolus à l'usage des élèves des Facultés des sciences*, et un fascicule : *Sur quelques problèmes non linéaires.* qui constitue le développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus* (1),

— par M. **Elias Melin**, quatre tirages à part de ses travaux de Mycologie.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Henri Villat** :

Tables numériques des fonctions associées de Legendre. Fonction associée de première espèce $P_n^m(\cos\theta)$. Deuxième fascicule : $[n : -0,5\ (0,1)\ 10]$, $[m : 0(1)\ 2]$, $[\theta : 0^\circ\ (1^\circ)\ 180^\circ]$. Calculées pour le Centre national d'études des télécommunications sous le contrôle du Laboratoire de calcul de l'Université de Grenoble. Avertissement de M. Louis Robin.

L'Académie est informée du **Symposium on the Nitrogen Problem** qui se tiendra à Delhi, Inde, les 13 et 14 février 1960.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Étienne Vassy. *Physique de l'atmosphère.* Tome II. *Phénomènes de réfraction.*

2° Royaume du Maroc. Ministère de l'Agriculture. *Vers une politique du Peuplier au Maroc.*

3° *Quantitative studies on the islets of Langerhans*, par Bo Hellman (Thèse, Uppsala).

(1) t. 241, 1955, p. 1538.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉTALLURGIE. — *Étude par microscopie et diffraction électroniques de la carburation du fer et de l'aluminium.* Note de M. **Jean-Jacques Trillat**, Mlles **Léa Tertian** et **Monique Bonnet-Gros**.

Dans des travaux antérieurs (¹), l'un de nous a montré qu'il était possible, en utilisant la diffraction électronique, de déterminer les différents constituants formés au cours du processus de cémentation gazeuse ($CO + H_2$) ainsi que leur mode de décomposition, et de donner les relations d'épitaxie entre la cémentite et le fer. Ces travaux ont été récemment continués et développés par S. Oketani et S. Nagakura (²); dans toutes ces recherches, les échantillons examinés étaient préparés à l'avance dans des dispositifs spéciaux où s'effectuait la cémentation et étaient ensuite soumis à l'examen par diffraction électronique.

Il nous a paru intéressant d'étudier d'une façon plus directe le processus de diffusion du carbone dans le fer (et aussi l'aluminium), en réalisant les préparations dans le corps même du diffractographe ou du microscope électronique et en les soumettant ensuite à des chauffages appropriés. Dans ce but, on réalise d'abord par évaporation thermique une fine membrane de carbone pur (100 Å d'épaisseur) qu'on dépose sur une grille de nickel. L'ensemble est introduit dans le diffractographe électronique, où l'on effectue, sous un vide poussé, une évaporation de fer ou d'aluminium. On recueille ainsi sur le carbone, un dépôt très mince du métal, et la préparation, constituée d'une couche double Fe(Al)-C, peut être examinée immédiatement, sans avoir subi aucune contamination ni oxydation. La préparation étant disposée préalablement dans un four, on peut ensuite l'amener aux températures voulues et étudier, en fonction du temps et de la température, la structure des différents constituants provenant de la diffusion du carbone dans le métal. Pour éviter toute trace d'oxydation, on maintient un vide de l'ordre de 10^{-5} mm Hg; dans ces conditions, aucune réaction d'oxydation ne vient se superposer au phénomène fondamental.

Des diagrammes ou clichés sont pris aux différentes températures; il est également possible d'en effectuer un enregistrement continu, suivant la méthode décrite par J. J. Trillat et N. Takahashi (³).

1. *Cas du fer.* — On dépose, dans les conditions décrites, une couche d'environ 200 Å de fer α (provenant de fer Armco) sur la membrane de

carbone. Une telle préparation donne uniquement un diagramme d'anneaux du fer α (c.c.), le film de carbone étant de structure amorphe. On chauffe progressivement de façon à élever la température de 20 °/mn, et l'on enregistre les diagrammes aux diverses températures.

On peut résumer les résultats comme suit :

Jusqu'à 350°, rien ne se passe et l'on continue à obtenir le diagramme du fer α, sans trace d'oxydation ni d'autre composé. Les figures 1*a* et 1*b* montrent d'une part le diagramme de diffraction du fer α(1*a*) et d'autre part l'image au même point en microscopie électronique, qui indique que le dépôt de fer est constitué de très fins cristaux d'une dimension de l'ordre de 0,01 μ.

A 350°, commencent à apparaître des anneaux nouveaux dont l'intensité va en se renforçant avec la température. Entre 400 et 450°, le diagramme est une superposition de celui du fer α non encore totalement transformé et d'un composé que nous avons pu identifier avec certitude comme étant le carbure de Hägg ([4]), orthorhombique $a = 9\,043$ Å, $b = 15\,663$ Å et $c = 7\,92$ Å. La figure 5 (à gauche) représente ce composé à l'état pur; son domaine de stabilité, dans ces conditions expérimentales (vitesse de chauffage de 20°/mn) est compris entre 350 et 550°; il est particulièrement visible entre 400 et 450°.

La cémentite Fe_3C (orthorhombique, $a = 4\,516$ Å, $b = 5\,077$ Å, $c = 6\,727$ Å) apparaît progressivement, à partir de 500° et reste visible jusqu'à 700°, ses grains continuant à grossir avec l'élévation de la température. Les figures 2*a* et 2*b* représentent le diagramme de microdiffraction à 650° et, au même point, la microscopie électronique. On constate que la structure du film composite Fe-C est devenue beaucoup plus hétérogène.

La cémentite se décompose à son tour au-dessus de 700° pour donner progressivement naissance à du fer et à du graphite cristallisé ($Fe_3C \rightarrow 3\,Fe + C$). Sur la figure 3*a*, les taches sont dues à de gros cristaux de cémentite et les anneaux au graphite; la figure 3*b* montre l'aspect ultramicroscopique de la préparation, constitué de zones opaques (Fe_3C) et de zones claires peu absorbantes (graphite). On pourrait s'attendre à observer la présence du fer provenant de la décomposition de Fe_3C, mais celui-ci ne se manifeste jamais, sans doute par suite de son évaporation progressive dans le vide à cette température.

EXPLICATION DES FIGURES.

PLANCHE I.

Fig. 1.

a. Fer α-Microdiffraction à 20° C; *b*. Micrographie électronique (G × 12 000).

Fig. 2.

a. Cémentite Fe_3C. Microdiffraction à 650° C; *b*. G × 15 000.

Fig. 3.

a. Cémentite (taches) + graphite, à 750° C; *b*. G × 15 000.

Fig. 4.

a. Graphite, à 850° C; *b*. G × 15 000.

M. J.-J. TRILLAT, Mlles L. TERTIAN ET M. BONNET-GROS.

PLANCHE I.

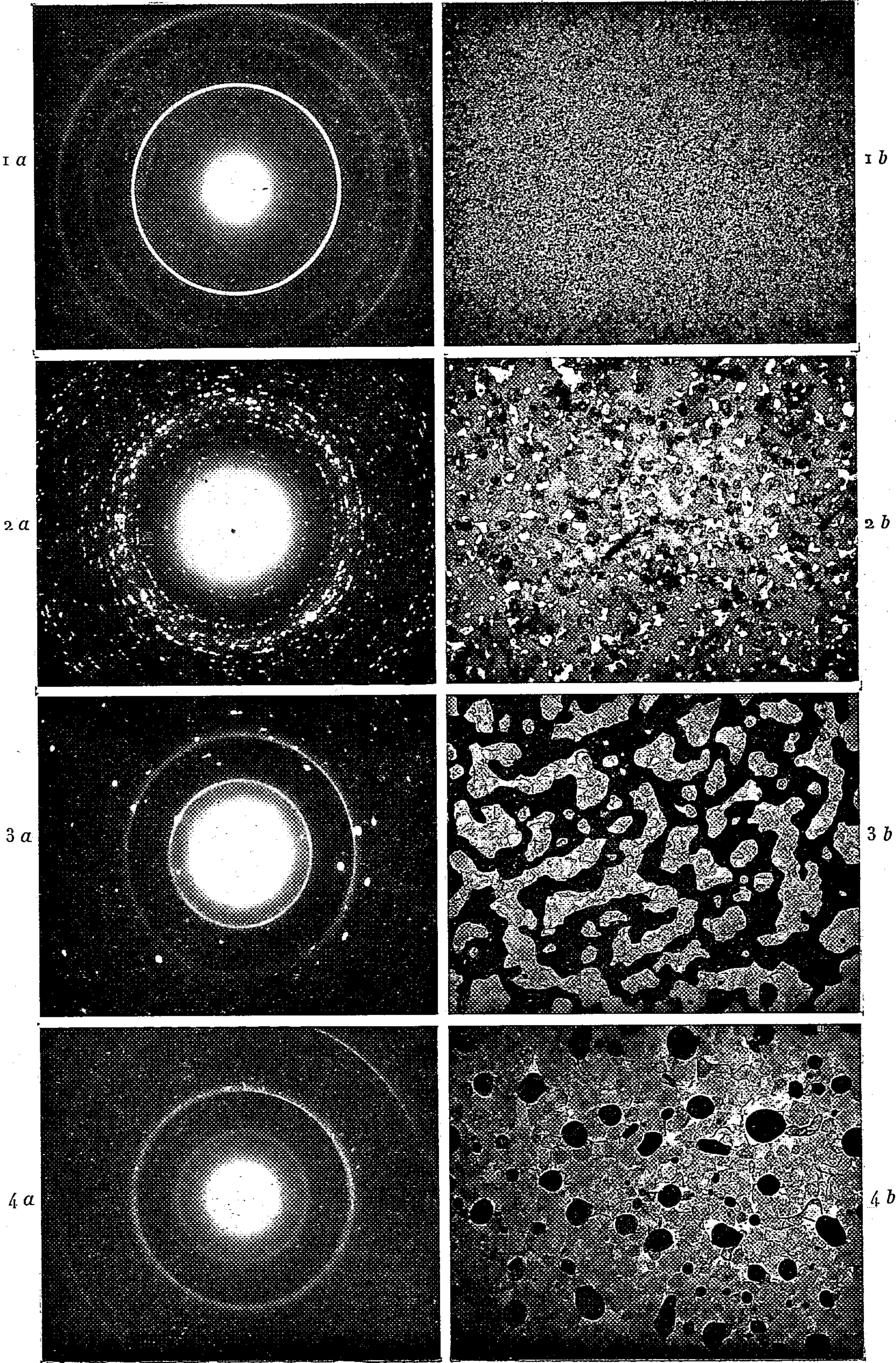


PLANCHE II.

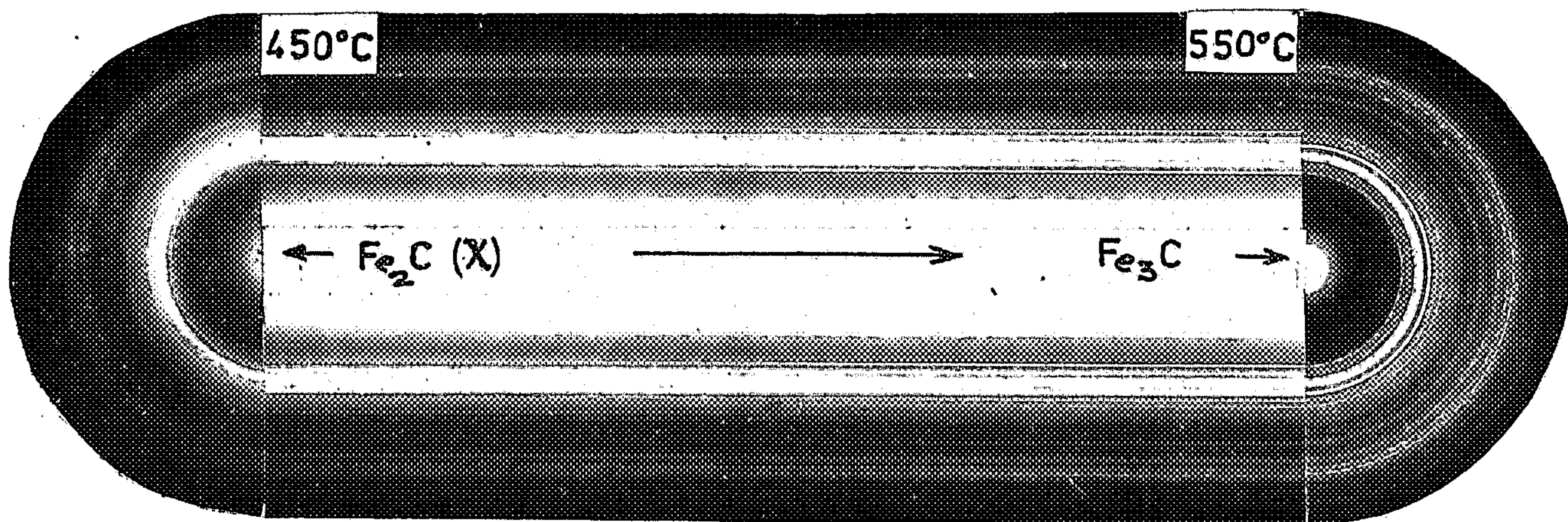


Fig. 5.

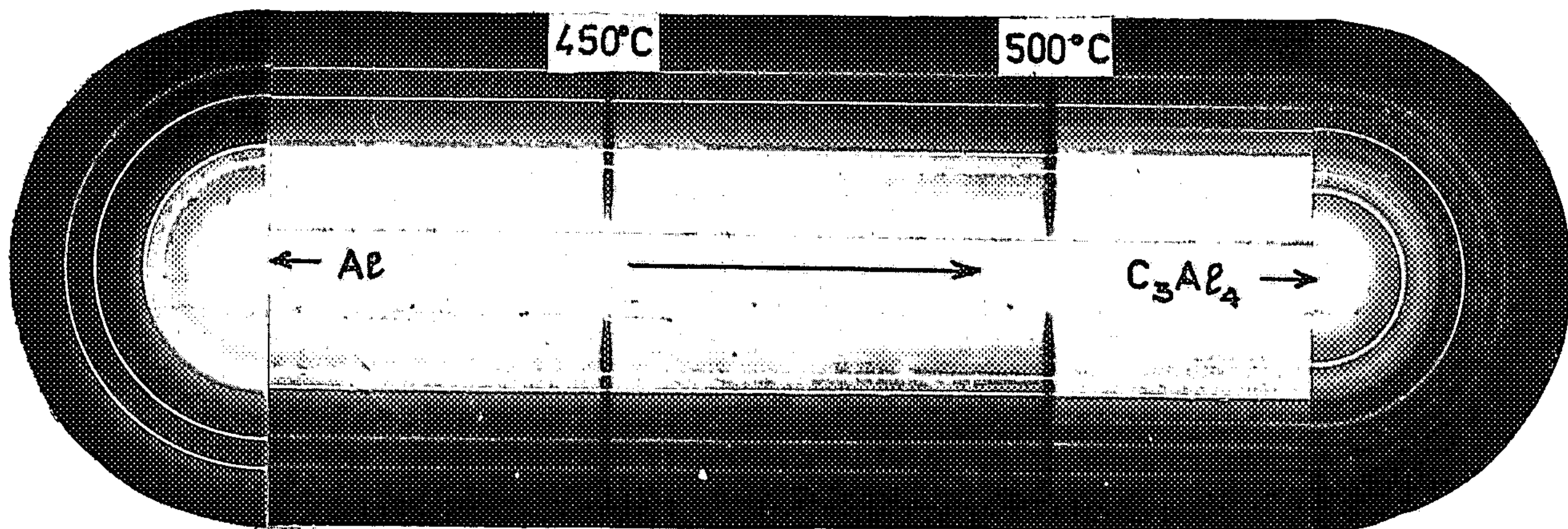


Fig. 6.

PLANCHE II.

Fig. 5. — Enregistrement continu de la transformation du carbure χ (Hägg) en cémentite entre 450 et 550° C.

Fig. 6. — Enregistrement continu de la transformation de l'aluminium en carbure C_3Al_4 entre 400 et 550° C.

Le stade final est obtenu à partir de 850° (*fig.* 4*a* et 4*b*); seul subsiste pratiquement du graphite. La cémentite résiduelle, rassemblée en globules dans les zones sombres, est trop absorbante pour donner lieu à une diffraction, et sa quantité est également devenue très faible (comparer 4*b* et 3*b*).

Ces divers phénomènes peuvent également être enregistrés d'une façon continue ([3]). La figure 5 représente la partie de l'enregistrement en diffraction électronique correspondant à la transformation du carbure de Hägg en cémentite, entre 500 et 550°.

Des résultats analogues sont obtenus en déposant le fer, non plus sur une membrane de carbone pur, mais sur un film mince d'un *composé hydrocarboné comme le polyéthylène.* La décomposition de ce dernier par la chaleur libère du carbone qui diffuse dans le fer et donne lieu aux mêmes phénomènes. Il est donc possible de réaliser une cémentation sous très faible épaisseur par un simple dépôt d'un vernis au polyéthylène sur le métal. Enfin, cette cémentation peut aussi avoir lieu sous l'action des vapeurs d'huile décomposées provenant de la pompe à diffusion; ceci a été montré récemment par R. Thun ([5]). Cette action parasite a été complètement éliminée dans nos expériences.

2. *Cas de l'aluminium.* — Nous avons effectué des expériences similaires en déposant cette fois de l'aluminium sur une membrane de carbone. Le processus expérimental est le même que celui décrit pour le fer.

Les résultats préliminaires que nous avons obtenus sont les suivants : jusqu'à 350°, on n'observe aucune diffusion de carbone dans l'aluminium donnant naissance à un nouveau composé. Vers 400°, des anneaux supplémentaires commencent à apparaître; à mesure que la température s'élève, ces anneaux deviennent de plus en plus intenses en même temps que ceux de l'aluminium s'affaiblissent, sans toutefois jamais disparaître complètement comme c'était le cas pour les préparations Fe-C. Le nouveau composé apparaît à l'état presque pur (avec quelques résidus d'aluminium) vers 550°; nous avons pu l'identifier avec le carbure C_3Al_4. La figure 6 montre un enregistrement continu de la transformation $Al \rightarrow C_3Al_4$ entre 400 et 550°, où l'on voit à gauche le diagramme de l'aluminium, et à droite celui de C_3Al_4.

Si l'on continue à chauffer, le diagramme du carbure reste inchangé et aucune décomposition n'apparaît, alors que c'était le cas pour la cémentite. Vers 900° toutefois, de nouveaux anneaux apparaissent, qui proviennent de l'alumine γ cristallisée; cette dernière a sans doute pour

origine une oxydation des traces d'aluminium non transformé, oxydation possible mais lente même dans un vide de 10^{-5} mm; elle pourrait aussi provenir d'un commencement de décomposition du carbure C_3Al_4, l'aluminium libéré s'oxydant en $Al_2O_3\gamma$, mais cette hypothèse paraît moins probable, car aucune formation de graphite ne se manifeste.

La microscopie électronique effectuée simultanément à la microdiffraction ne donne que peu de renseignements jusqu'à 700°. A cette température, où subsiste pratiquement seul C_3Al_4, de grandes plaques opaques apparaissent, qui subsistent jusqu'à 900°. Le carbure se rassemble probablement en couches plus épaisses, donc plus absorbantes, tandis que les plages claires, qui montrent une structure réticulée, seraient dues à un mélange de C_3Al_4 et d'Al_2O_3. Mais ces hypothèses ne peuvent être faites que sous toutes réserves.

Conclusion. — Ces recherches nous ont permis, dans le cas du fer, de suivre d'une façon détaillée le mécanisme de la diffusion du carbone solide dans ce métal, dans des conditions plus précises que celles utilisées jusqu'ici par les auteurs précités. Elles fournissent des renseignements sur les zones de stabilité des carbures formés dans des conditions expérimentales où les *vitesses de réaction sont grandement accrues du fait de la porosité et de la très faible épaisseur des films composites fer-carbone.* Elles permettent également d'observer la décomposition de la cémentite.

Pour l'aluminium, on a réussi à mettre en évidence la formation du carbure C_3Al_4 par diffusion du carbone dans l'aluminium, à des températures inférieures à celles qui sont généralement admises, et ceci pour la même raison que plus haut.

(1) J. J. TRILLAT et S. OKETANI, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2203; *Métaux et Corrosion*, 302, 1950; 308, 1951, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 51; *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 469.
(2) S. OKETANI et S. NAGAKURA, *J. Japan Inst. Metals*, 20, 1956, p. 460; S. NAGAKURA, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 1957, p. 482; 13, 1958, p. 1005; 14, 1959, p. 186.
(3) J. J. TRILLAT et N. TAKAHASHI, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 15.
(4) Le carbure de Hägg est souvent désigné dans la littérature par « carbure χ ».
(5) R. THUN, *Rev. Scient. Instr.*, 30, n° 6, 1959, p. 399.

(Laboratoire de rayons X, C. N. R. S.)

GÉOPHYSIQUE. — *Réflexions sur des observations de G. S. Gorshkov et les théories sur le volcanisme et l'orogenèse.* Note de M. **René Perrin.**

Le géophysicien russe G. S. Gorshkov a fait récemment à la station Kliuchi (Kamchatka) de belles observations sur la propagation d'ondes [1] sismiques provenant d'épicentres divers; il en a déduit des conclusions sur lesquelles on ne saurait trop attirer l'attention. Je résume brièvement.

Tous les enregistrements de séismes, d'épicentres proches ou relativement lointains, indiquent la propagation des ondes transversales S aussi bien que des ondes longitudinales P, à l'exception toutefois de ceux qui correspondent à la partie Sud du Japon où seules les ondes P existent. Les ondes S subsistent pour tous autres azimuts, ainsi que pour les épicentres situés sur le même azimut, mais qui sont, soit plus rapprochés, soit plus éloignés (Philippines, Célèbes) que le Sud du Japon. Gorshkov a remarqué que le long de l'azimut en question existe à 33 km de la station Kliuchi un groupe de volcans. Par contre, à la station Petropavlosk, située à peu près sur le même azimut, sans qu'existe sur le trajet des ondes un groupe volcanique, les ondes S des mêmes séismes japonais sont enregistrées aussi bien que les ondes P.

Une discussion rationnelle des différentes hypothèses possibles conduit Gorshkov à la conclusion que l'explication la plus vraisemblable de la « zone d'ombre » ainsi observée est l'existence d'un « écran pour ondes S » constitué par une poche liquide localisée, limitée en hauteur et en profondeur et située sous le groupe volcanique.

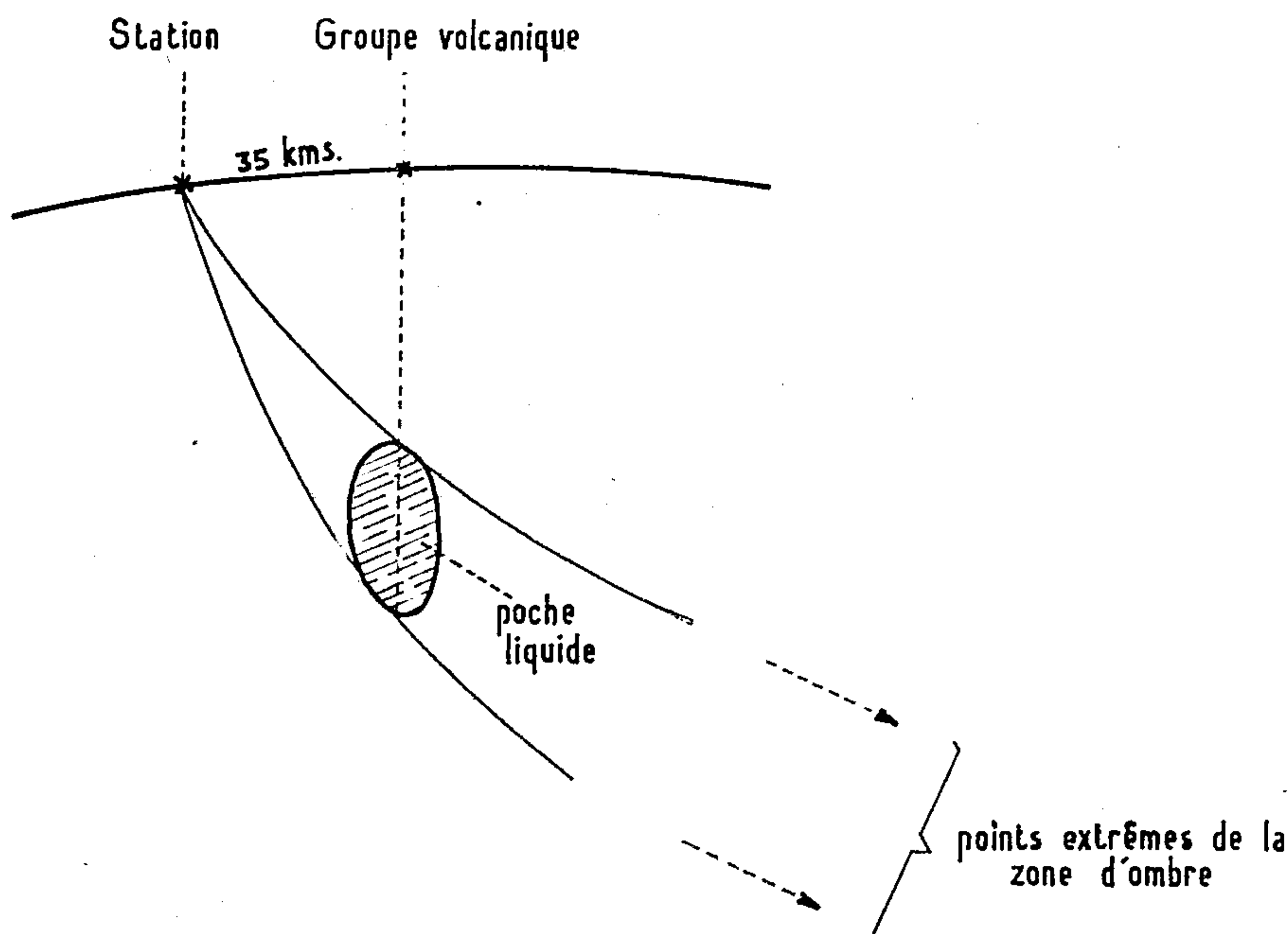
Sa conclusion paraît irréfutable. Ce serait là une confirmation de l'hypothèse que j'ai émise sur les volcans et que j'ai imagée, en qualifiant ceux-ci d' « abcès sous-cutanés sans racines ».

Si « qualitativement » les conclusions de l'auteur me paraissent justes, il n'en est pas ainsi « quantitativement »; il a tenté en effet de déterminer la profondeur du sommet et du bas de la poche, et les a estimés respectivement à 50 et 70 km. Pour ce faire, connaissant approximativement les latitudes extrêmes des épicentres pour lesquels les ondes S sont à nouveau enregistrées à Kliuchi, il a calculé pour chacune d'elles les angles sous lesquels les rais correspondants doivent normalement émerger à cette station. Il a défini ainsi pour chacun de ces points extrêmes l'angle d'un triangle rectangle, dont un deuxième côté est la distance de la station au groupe volcanique et le troisième la distance, selon la verticale de ce groupe, respectivement du sommet et du fond de la poche liquide. Il a calculé en conséquence cette distance, admettant ainsi que les ondes transversales des rais intermédiaires sont arrêtées par la poche liquide (*fig.* 1). Si les angles en question étaient vraiment certains, son estimation serait approximativement juste. Mais, Gorshkov a fait ainsi implicitement une énorme

hypothèse, à savoir qu'immédiatement au-dessus et au-dessous de la poche liquide, la vitesse de propagation des ondes S qu'on sait être proportionnelle à $\sqrt{\mu/\rho}$ (μ, module de torsion; ρ, densité) était la même que dans une roche cristalline solide de même profondeur et située dans les autres points de l'écorce. Cette hypothèse me paraît inexacte; il ne semble pas pensable que, sous la forte épaisseur de terrains, servant de calorifuge, existe une pareille discontinuité : la poche liquide correspond à une zone

BASES DU CALCUL DE GORSHKOV

FIG: I



à température particulièrement élevée, autour de laquelle existe normalement toute une zone perturbée de dimensions importantes comportant sans doute des passages progressifs. La variation du degré géothermique à l'aplomb de volcans confirme l'existence de cette zone. Selon la loi générale, les variations de μ, dues à cette zone perturbée, doivent donner lieu à réfaction et à incurvation des rais de propagation des ondes S autour de la poche; la forme des triangles de Gorshkov me paraît ainsi indéterminée et leur hypothénuse est, *a priori*, nettement curviligne de forme inconnue. On n'est donc pas en mesure, actuellement, de donner une estimation, même approximative, de la profondeur de la poche.

Je tenais à attirer fortement l'attention sur ce point, ne fût-ce qu'à

cause des conclusions géologiques auxquelles aboutit l'auteur, en se basant spécialement sur l'exactitude des profondeurs de 50 à 70 km calculées, conclusions qu'on peut résumer de la sorte :

« Les réservoirs magmatiques qui alimentent les éruptions volcaniques sont, à de rares exceptions près, situés à grande profondeur et de compositions uniformes; les variations rapides de composition des laves émises par un même volcan, souvent acides d'abord, plus basiques ensuite, sont déterminées par les phénomènes qui se passent dans la cheminée. »

Il me paraît, par exemple, difficile d'envisager un tel processus pour expliquer l'émission contemporaine de laves de nature différente des volcans des îles Hawaï, situés à quelques kilomètres de distance.

Aussi répéterai-je, à l'usage des vulcanologues et géologues qui, très naturellement, ont tendance à s'emparer des données chiffrées qui leur sont fournies : les observations de Gorshkov paraissent qualitativement vraies et fondamentales, mais il n'est pas permis, en l'état actuel des choses, de les considérer comme quantitativement exactes et d'édifier des théories sur ces données quantitatives.

Il me paraît, en outre, utile de déduire des observations de Gorshkov d'autres conclusions. Chacun sait que les données sismologiques montrent que les matériaux de l'écorce transmettent les ondes transversales S jusqu'à des profondeurs considérables évaluées à 2 900 km environ.

Cependant, certaines théories qui supposent l'existence de magmas liquides à profondeur relativement faible, continuent à bénéficier d'une faveur partielle ou même dominante auprès des géophysiciens et des géologues.

C'est ainsi : 1° que la dérive des continents de Wegener continue à avoir des adeptes; 2° qu'une isostasie à base de magmas est toujours très généralement adoptée (j'ai exposé personnellement une autre théorie pour expliquer les anomalies de la pesanteur, sans être réellement opposé à l'existence d'une certaine isostasie, à condition de faire intervenir la plasticité de roches cristallines, mais non des liquides); 3° que, et surtout, la grande théorie invoquée pour expliquer l'orogenèse est celle des courants de convection de Vening-Meisnez, et autres auteurs, qui suppose, elle, vraiment l'existence de magmas liquides à des profondeurs relativement faibles (2).

La contradiction entre ces conceptions et les données sismiques a été interprétée, implicitement ou explicitement, grâce à l'hypothèse que le comportement de liquides plus ou moins visqueux soumis à de fortes pressions en profondeur peut être très nettement différent de ce que nous observons avec nos faibles moyens d'expérimentation : ils seraient ainsi capables de transmettre les ondes S.

L'observation de Gorshkov vient nous prouver qu'à des profondeurs déjà notables, de l'ordre de grandeur de celles qui sont envisagées dans

lesdites théories, les magmas liquides se comportent comme d'honnêtes liquides et ne transmettent pas les ondes transversales S.

Il est légitime d'en déduire que, *a contrario*, les portions de l'écorce, de profondeurs analogues, qui les transmettent sont solides.

Il serait temps, en conséquence, à mon avis, de mettre en harmonie les théories géologiques avec les données sismiques, si désagréable que cela puisse paraître de renoncer à certaines conceptions fort ingénieuses et laborieusement approfondies.

Ainsi l'observation de Gorshkov apparaît capitale pour le devenir de nos conceptions et il est à souhaiter qu'elle fasse l'objet de confirmations en d'autres localités où soient réunies les conditions favorables nécessaires

(1) G. S. GORSHKOV, *Bull. Volcanologique*, 2e série, 19, 1958, p. 103-113.

(2) J'ai, depuis près de 25 ans, considéré que le métamorphisme était un facteur d'orogenèse, ce qui revient à remplacer les mouvements de convection dans un liquide par des convections d'ions, ou de molécules. Il a pu paraître paradoxal, pour ne pas dire insensé, à certains, qu'un tel processus puisse fournir l'énergie nécessaire pour provoquer une orogenèse; or, ceci suppose simplement que les réactions chimiques correspondantes soient exothermiques, ce qui paraît normal pour des réactions qui tendent à rétablir l'équilibre physicochimique, c'est-à-dire à diminuer le niveau d'énergie libre. P. Laffitte a calculé que l'énergie nécessaire à la surrection des chaînes de montagne n'était que de l'ordre de 10 % de celle qui est nécessaire pour échauffer les roches.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur la localisation des zéros des polynomes dont les coefficients ont des valeurs voisines.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons le polynome de degré n :

$$f(z) = z^n + a_1 z^{n-1} + \ldots + a_{n-1} z + a_n;$$

on sait que ses zéros sont les valeurs caractéristiques de la matrice carrée d'ordre n :

$$F = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \ldots & 0 & 0 \\ . & . & . & \ldots & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 \\ -a_n & -a_{n-1} & -a_{n-2} & \ldots & -a_2 & -a_1 \end{pmatrix}.$$

Envisageons une matrice régulière B de la forme

$$B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ . & . & . & . & . \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

et formons la matrice $F' = BFB^{-1}$ qui a pour valeurs caractéristiques celles de F; elles sont donc égales aux zéros de $f(z)$.

La matrice F' a pour expression

$$F' = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & \ldots & 0 & 0 \\ \ldots & . & . & \ldots & . & . \\ -1 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 \\ -1-a_n+a_{n-1} & -a_{n-1}+a_{n-2} & -a_{n-2}+a_{n-3} & \ldots & -a_2+a_1 & 1-a_1 \end{pmatrix}.$$

Les conditions de régularité des matrices carrées de M. Hadamard, montrent, en travaillant sur les lignes de F', que les zéros de $f(z)$ se situent dans la région (D_1) réunion des disques d'équations

$$|z| \leqq 2,$$
$$|1 - a_1 - z| \leqq |-1 - a_n + a_{n-1}| + |-a_{n-1} + a_{n-2}| + \ldots + |-a_2 + a_1| = \rho_1.$$

Or, les mêmes conditions de régularité appliquées à F, montrent que les zéros de $f(z)$ se situent également dans le domaine (D_2) réunion des disques

d'équations

$$|z| \leqq 1,$$

$$|z + a_1| \leqq \sum_{k=2}^{n} |a_k| = \rho_2.$$

L'intersection de (D_1) et (D_2) définit la région du plan où se trouvent les zéros de $f(z)$.

Il est alors manifeste que si les coefficients $a_1, a_2, \ldots, a_n$ *de* $f(z)$ *ont des valeurs voisines, le rayon* ρ_1 *peut être beaucoup plus petit que* ρ_2.

Dans bien des cas le domaine (D_1) est alors contenu dans (D_2) et la localisation se trouve améliorée.

Dans un autre périodique, nous développerons diverses conséquences de cette remarque et nous indiquerons également une méthode permettant d'améliorer la localisation lorsque les coefficients $a_1, a_2, \ldots, a_n$ sont alternativement positifs et négatifs et de valeurs voisines (au signe près).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Un exemple de processus markoviens stationnaires*. Note (*) de M. **Jacques Neveu**, transmise par M. Georges Darmois.

A l'aide d'une généralisation des processus stationnaires à accroissements indépendants sur $[0, \infty)$, on construit une classe de processus markoviens stationnaires sur un ensemble dénombrable d'états tels que $d/dt\, P_0(i, j)$ soit fini ou nul selon que $i = j$ ou que $i \neq j$.

1. *Une généralisation des processus stationnaires à accroissements indépendants sur* $[0, \infty)$. — L'ensemble Ω étant un ensemble fini non vide, on considère un processus sous-markovien stationnaire défini sur l'espace d'états : $[0, \infty) \times \Omega$ et dont les probabilités de transition d'un état (σ, ω) à un intervalle d'états $(\sigma + d\tau, \omega')$ ne dépendent pas de σ [on suppose nulles les probabilités de transition d'un état (σ, ω) à l'intervalle d'états $[0, \sigma) \times \Omega$]. En notant $F_t(d\tau; \omega, \omega')$ ces probabilités de transition, on considère par conséquent une famille dépendant d'un paramètre temporel $t > 0$ de matrices sur Ω de mesures positives sur $[0, \infty)$ telles que :

$$(a) \qquad \sum_{\omega} \int_0^{\infty} F_t(d\tau; ., \omega) \leq 1 \quad \text{sur } \Omega \qquad (t > 0);$$

$$(b) \qquad \left\{ \sum_{\omega} F_s(d\tau; ., \omega) \star F_t(d\tau; \omega, .) = F_{s+t}(d\tau; ., .) \quad \text{sur } \Omega \times \Omega \qquad (s, t > 0) \right.$$

($\star$, signe du produit de convolution);

$$(c) \qquad F_t(d\tau; ., .) \underset{(f)}{\rightarrow} \varepsilon_0(d\tau)\, I(., .) \quad \text{sur } \Omega \times \Omega \qquad (t \rightarrow 0);$$

où I est la matrice unité sur Ω, où ε_0 désigne la masse unité en l'origine et où la convergence notée (f) est la convergence faible ($C[0, \infty]$) de mesures sur $[0, \infty)$.

Le comportement infinitésimal d'un tel processus se décrit de la manière suivante. On a, lorsque $t \rightarrow 0$:

$$(\text{i}) \qquad \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{t} F_t(d\tau; \omega, \omega') \underset{(f)}{\rightarrow} A(d\tau; \omega, \omega') & \text{si } \omega \neq \omega'; \\ \frac{1}{t} \min(1, \tau) F_t(d\tau; \omega, \omega) \underset{(f)}{\rightarrow} \min(1, \tau) A(d\tau; \omega, \omega) + \varepsilon_0(d\tau)\alpha(\omega) & \text{si } \omega \in \Omega; \\ \frac{1}{t}\left[1 - \sum_{\omega'} \int_0^{\infty} F_t(d\tau; \omega, \omega')\right] \rightarrow \beta(\omega) & \text{pour tout } \omega \in \Omega; \end{array} \right.$$

où :

(I) α et β sont deux fonctions réelles non négatives sur Ω;

(II) $A(d\tau; \omega, \omega')$ est, lorsque $\omega \neq \omega'$, une mesure positive bornée sur $[0, \infty)$; $A(d\tau; \omega, \omega)$ est, pour tout $\omega \in \Omega$, une mesure positive sur $(0, \infty)$ telle que $\int_0^{\infty} \min(1, \tau)\, A(d\tau; \omega, \omega) < \infty$.

De plus, la formule suivante est valable entre matrices sur Ω, quel que soit $\lambda \geq 0$:

$$\text{(ii)} \qquad \int_0^\infty e^{-\lambda\tau} F_t(d\tau) = \exp[t Q(\lambda)] \qquad (t > 0)$$

si l'on définit les matrices $Q(\lambda)$ en fonction de α, β et A par

$$\text{(Q)} \qquad \begin{cases} Q(\lambda; \omega, \omega') = \displaystyle\int_0^\infty e^{-\lambda\tau} A(d\tau; \omega. \omega') & \text{si} \quad \omega \neq \omega', \\ -Q(0; \omega, \omega) = \beta(\omega) + \displaystyle\sum_{\omega' \neq \omega} Q(0; \omega, \omega') & \text{si} \quad \omega \in \Omega, \\ -Q(\lambda; \omega, \omega) = -Q(0; \omega, \omega) + \lambda\alpha(\omega) + \displaystyle\int_0^\infty (1 - e^{-\lambda\tau}) A(d\tau; \omega, \omega). \end{cases}$$

Inversement si α, β et A sont définis comme en (I, II), il existe un et un seul processus du type décrit ci-dessus dont le comportement infinitésimal soit donné par (i). On remarquera ensuite que : 1° le processus $\{F_t,\ t > 0\}$ est markovien [(a) est une égalité] si et seulement si $\beta = 0$ sur Ω; 2° les $F_t(.\,; \omega, \omega')$ sont des mesures sur $(0, \infty)$ si et seulement si pour tout ω on a $\alpha(\omega) > 0$ ou $\int_0^\infty A(d\tau;\ \omega,\ \omega) = \infty$.

2. *Une construction de processus markoviens stationnaires.* — On se donne un ensemble fini non vide Ω et une fonction $a(\omega, \omega')$ réelle non négative définie sur le sous-ensemble $\{\omega \neq \omega'\}$ de $\Omega \times \Omega$. On se donne en outre un ensemble infini dénombrable E et deux matrices réelles non négatives Γ et Δ définies respectivement sur $E \times \Omega$ et sur $\Omega \times E$ de telle sorte que :

1° si $q_i = \sum_\omega \Gamma(i, \omega)$, on ait $0 < q_i < \infty$ $(i \in E)$;

2° $\sum_i \Delta(\omega, i)\ 1/(\lambda + q_i) < \infty$, pour tout $\omega \in \Omega$ et tout $\lambda > 0$;

3° $\sum_i \Delta(\omega, i)\,(1/q_i)\,\Gamma(i, \omega') < \infty$ ou $= \infty$ selon que $\omega \neq \omega'$ ou que $\omega = \omega'$.

Soit $\{F_t,\ t > 0\}$ le processus sur $[0, \infty) \times \Omega$ défini au premier paragraphe à partir des éléments infinitésimaux suivants :

$$\alpha = 0 = \beta \quad \text{sur } \Omega;$$
$$A(\{0\}; \omega, \omega') = a(\omega, \omega') \qquad \text{si} \quad \omega \neq \omega';$$
$$A(d\tau;\ \omega, \omega') = d\tau \sum_i \Delta(\omega, i)\, e^{-q_i\tau}\, \Gamma(i, \omega') \quad \text{sur } (0, \infty);$$

lorsque $\omega, \omega' \in \Omega$ [on désigne par $d\tau$ la mesure de Lebesgue sur $(0, \infty)$]. Il existe alors une matrice Π sur Ω de fonctions positives et mesurables sur $(0, \infty)$ telle que

$$d\tau\, \Pi_\tau(\omega, \omega') = \int_0^\infty dt\, F_t(d\tau;\ \omega, \omega') \qquad (\omega, \omega' \in \Omega)$$

ou, ce qui revient au même, que

$$\int_0^\infty d\tau\, e^{-\lambda\tau}\Pi_\tau(\omega, \omega') = -[Q(\lambda)]^{-1}(\omega, \omega') \qquad (\lambda > 0).$$

Ces préliminaires étant posés, on obtient les résultats suivants :

a. la formule

$$P_\tau(i, j) = e^{-q_i\tau}I(i, j) + e^{-q_i\tau} \star \left\{ \sum_{\omega,\omega'} \Gamma(i, \omega)\Pi_\tau(\omega, \omega')\Delta(\omega', j) \right\} \star e^{-q_j\tau}$$

où $i, j \in E$, $\tau > 0$, définit un processus markovien stationnaire sur E tel que

$$(q) \qquad \lim_{\tau \to 0} \frac{d}{d\tau} P_\tau(i, j) = q_i I(i, j) \qquad (0 < q_i < \infty);$$

b. si l'on pose

$$P_\tau(\omega, j) = \left\{ \sum_{\omega'} \Pi_\tau(\omega, \omega')\Delta(\omega', j) \right\} \star e^{-q_j\tau}$$

lorsque $\omega \in \Omega$, $j \in E$, $\tau > 0$, la formule

$$f_\tau(j) = \sum_{a \in E+\Omega} f(a) P_\tau(a, j)$$

où $j \in E$, $\tau > 0$ et où $f(.)$ est une mesure positive bornée sur $E + \Omega$, définit la famille la plus générale $\{ f_\tau, \tau > 0 \}$ de mesures positives bornées sur E telles que

$$(f) \qquad f_{\sigma+\tau}(j) = \sum_{i \in E} f_\sigma(i) P_\tau(i, j) \qquad (j \in E;\ \sigma, \tau > 0).$$

Inversement il résulte de théorèmes généraux non encore publiés que le processus markovien stationnaire sur un ensemble d'états infini dénombrable construit ci-dessus est le plus général parmi ceux qui jouissent de la propriété (q) et de la propriété suivante : les solutions des équations (f) telles que $\lim_{\tau \to 0} f_\tau(j) = 0$ $(j \in E)$ forment un cône de dimension finie.

On donnera dans une prochaine publication des constructions des fonctions aléatoires attachées aux divers processus considérés ici.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur les nombres de Crocco pour les écoulements de révolution.* Note (*) de MM. **Edmond Bianco**, **Henri Cabannes** et **Jean Kuntzmann**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les nombres de Crocco ont été calculés dans le cas des écoulements de révolution. Contrairement au cas des écoulements plans, le nombre de Crocco devient infini pour un angle au sommet qui est inférieur à l'angle limite au-delà duquel l'existence d'une onde de choc attachée est impossible.

1. Un obstacle de révolution admet en son sommet une pointe de demi-angle θ_s, et de rayon de courbure méridien $\mathcal{R}$. L'obstacle étant placé dans un courant gazeux uniforme supersonique parallèle à l'axe de révolution de l'obstacle, nous supposons qu'une onde de choc est attachée à la pointe de l'obstacle; le demi-angle au sommet et le rayon de courbure méridien au sommet du choc sont désignés par θ_w et R. Nous désignons par $\bar{q}$, M, $\bar{p}$ et $\bar{\rho}$ la vitesse, le nombre de Mach, la pression et la masse spécifique du fluide avant le choc; par γ le rapport des chaleurs spécifiques du fluide. Le calcul du rapport des courbures au sommet du choc et de l'obstacle se ramène à l'intégration numérique des équations différentielles (1) à partir des conditions initiales (2) qui correspondent à la valeur $\theta = \theta_w$ [1].

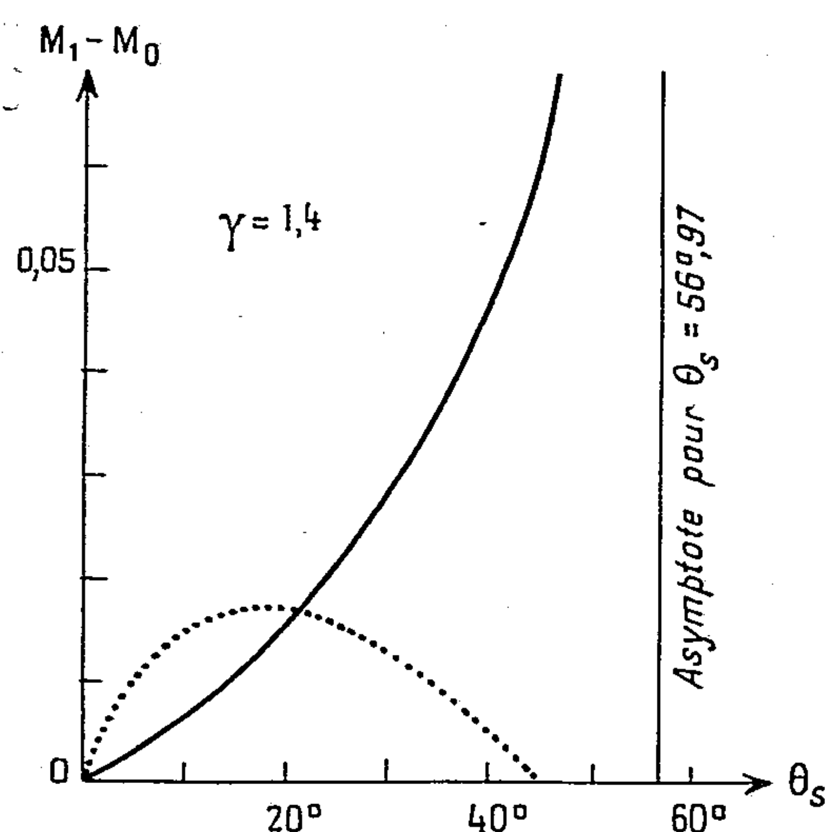
$$(1)\quad \left\{\begin{aligned}
&u'_0 - v_0 = 0, \qquad \rho_0 v_0 (v'_0 + u_0) + p'_0 = 0,\\
&(\rho_0 v_0 \sin\theta)' + 2\rho_0 u_0 \sin\theta = 0, \qquad (p_0 \rho_0^{-\gamma})' = 0,\\
&u'_1 v_0 + u_1 u_0 + v_1 (u'_0 - 2 v_0) + p_1 \rho_0^{-\gamma} = 0,\\
&v'_1 v_0 + u_1 v_0 + v_1 (v'_0 + 2u_0) + p'_1 \rho_0^{-1} - p'_0 \rho_1 \rho_0^{-2} = 0,\\
&\{(\rho_1 v_0 + \rho_0 v_1)\sin\theta\}' + 3(\rho_1 u_0 + \rho_0 u_1)\sin\theta = 0,\\
&u_0 (p_1 p_0^{-1} - \gamma \rho_1 \rho_0^{-1}) + v_0 (p_1 p_0^{-1} - \gamma \rho_1 \rho_0^{-1})' = 0;
\end{aligned}\right.$$

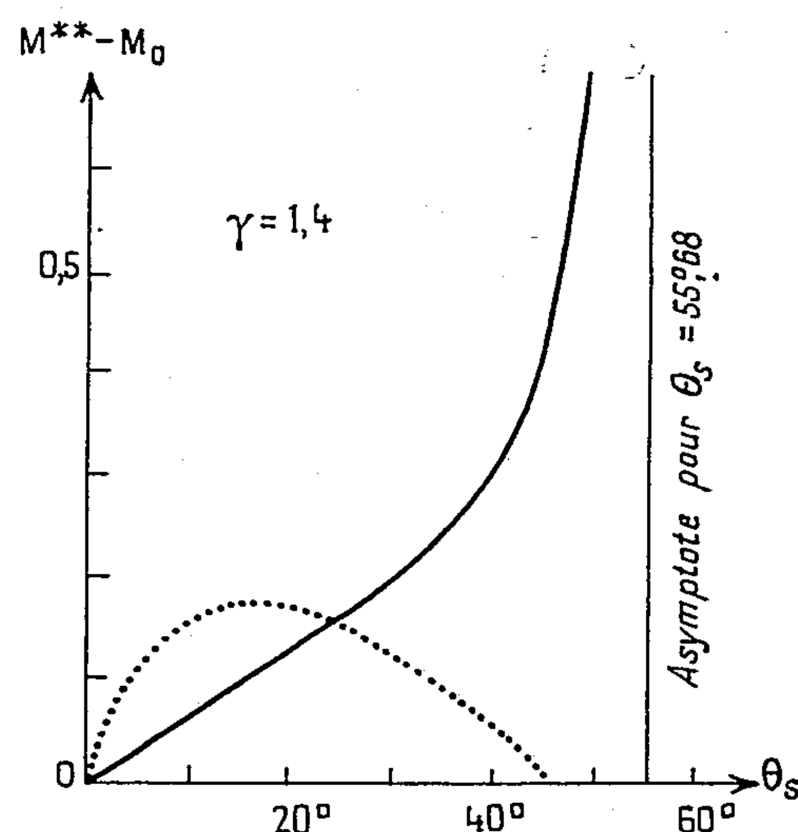
$$(2)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{u_0}{\bar{q}} = \cos\theta_w, \qquad \frac{v_0}{\bar{q}} = -\frac{2}{\gamma+1}\,\frac{1}{M^2 \sin\theta_w} - \frac{\gamma-1}{\gamma+1}\sin\theta_w,\\
&\frac{\rho_0}{\bar{\rho}} = \frac{\dfrac{\gamma+1}{2}\sin^2\theta_w}{\dfrac{1}{M^2} + \dfrac{\gamma-1}{2}\sin^2\theta_w},\\
&\frac{p_0}{\bar{p}} = \frac{2\gamma M^2 \sin^2\theta_w - (\gamma-1)}{\gamma+1},\\
&u_1 + u_0 \operatorname{tg}\theta_w + v_0 = 0,\\
&2v_1 + \left(4\frac{\gamma-1}{\gamma+1} - 1\right) u_0 + 2 v_0 \operatorname{cotg}\theta_w + v'_0 = 0,\\
&\frac{\rho_1}{\rho_0} + \frac{1}{2}\frac{\rho'_0}{\rho_0} = 2\,\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\,\frac{u_0}{v_0} + 2\operatorname{cotg}\theta_w,\\
&\frac{p_1}{p_0} + \frac{1}{2}\frac{p'_0}{p_0} = \frac{4\gamma M^2 \sin\theta_w \cos\theta_w}{2\gamma M^2 \sin^2\theta_w - (\gamma-1)}.
\end{aligned}\right.$$

2. Pour des valeurs données du nombre de Mach M et de l'indice adiabatique γ, la relation entre les angles θ_w et θ_s est déterminée par la condition $v_0(\theta_s) = 0$, et la valeur du rapport des courbures est définie par la

relation $3 R u_0 (\theta_s) - 2 \mathcal{R} v_1 (\theta_s) = 0$. Le système (1) a été intégré à l'aide du calculateur électronique du laboratoire de calcul numérique de la Faculté des Sciences de Grenoble; la méthode utilisée a été la méthode de Runge-Kutta d'ordre quatre; 226 cas ont été calculés. L'indice adiabatique γ étant donné, à chaque valeur de l'angle θ_s correspond une valeur du nombre de Mach $M_1(\theta_s, \gamma)$, que nous désignons par nombre de Crocco, pour laquelle le rayon de courbure R est nul. Les nombres de Crocco ont été déterminé par approximations successives; pour $\gamma = 1,4$, les résultats sont les suivants :

θ_s.	M_1.	θ_s.	M_1.
10°	1,0576	30°	1,5058
15	1,1289	35	1,7105
17,5	1,1743	40	1,9982
20	1,2259	45	2,4336
22,5	1,2840	50	3,2546
25	1,3493	56,97	infini





Ecoulements plans ....

Ecoulements de révolution ———

Fig. 1. Fig. 2.

3. L'indice adiabatique γ étant donné, à chaque valeur de l'angle θ_s correspondent deux nombres de Mach particuliers $M_0(\theta_s, \gamma)$ et $M^{**}(\theta_s, \gamma)$, tels que, pour $M < M_0(\theta_s, \gamma)$, l'existence d'une onde de choc attachée est impossible et que, pour $M = M^{**}(\theta_s, \gamma)$, l'écoulement sur l'obstacle est exactement sonique à la pointe. Il est remarquable que le nombre de Crocco devient infini avant le nombre de Mach M_0, c'est-à-dire pour une valeur inférieure à l'angle limite ($\theta_s = 57°,53$ pour $\gamma = 1,4$) au-delà duquel l'existence d'une onde de choc attachée cesse d'être possible. Dans le cas des écoulements plans, le nombre de Mach $M_0(\theta_s, \gamma)$ et le nombre de Crocco

$M_1(\theta_s, \gamma)$ deviennent infinis pour la même valeur de l'angle θ_s, définie par la condition $\gamma \sin \theta_s = 1$. Les variations de la différence $M_1 - M_0$ sont représentées sur la figure 1.

Un phénomène analogue avait déjà été observé en ce qui concerne les nombres de Mach $M^{**}(\theta_s, \gamma)$; pour calculer ces derniers nombres de Mach, il avait suffi d'intégrer les quatre premières équations différentielles du système (1) [2]. Les variations de la différence $M^{**} - M_0$ sont représentées pour mémoire sur la figure 2.

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) *La Recherche Aéronautique*, nº 24, 1951, p. 17-23.

(2) ZDENEK KOPAL, *Tables of Supersonic Flow Around Cones*, Massachusetts Institute of Technology, 1947.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Les aires des taches solaires vers le Nord et vers le Sud de l'équateur du Soleil en fonctions du temps d'ascension.* Note de M. **Jean Xanthakis**, présentée par M. André Danjon.

Dans un article précédent ([1]) nous avons montré que les valeurs annuelles de l'activité solaire (aires des taches et des nombres relatifs) peuvent être exprimées en fonction du temps d'ascension $T = T_{max} - T_{min}$, quand on considère séparément les parties min-max et max-min des courbes correspondantes. Ainsi pour les aires des taches, on a

$$(1)\quad \begin{cases} [A] = [a + b(T - C)^2]G_1(T) & \text{avant maximum,} \\ [A] = [a + b(T - C)^2]G_2(T) & \text{après} \quad \text{»} \end{cases}$$

où [A] représentent les aires annuelles des taches, T le temps d'ascension à chaque cycle et *a*, *b*, *c*, les trois constantes.

Dans les relations (1) le premier facteur $a + b(T - C)^2$ nous donne le maximum de la courbe des aires des taches à chaque cycle, tandis que $G_1(T)$ et $G_2(T)$ représentent respectivement la forme des courbes avant et après le maximum. Ces derniers facteurs, qui sont aussi des fonctions du temps d'ascension T, ont la forme suivante :

$$(2)\quad \begin{cases} G_1(T) = \left(1 - m \sin K \dfrac{2\pi}{11}\right) \cos^2 K \dfrac{\pi}{2T}, \\ G_2(T) = \left(1 - m \sin K \dfrac{2\pi}{11}\right) \cos^2 K \dfrac{\pi}{2(11 - T)}, \end{cases}$$

où K est égal à zéro à l'année du maximum de l'activité solaire et K = 1, 2, 3, aux années qui précèdent et qui suivent celle du maximum. Le coefficient *m* dans les relations (2) semble dépendre du temps d'ascension, ainsi on a

$$T < 4{,}5 \text{ ans}, \qquad m = +0{,}25,$$
$$T \geq 4{,}5 \text{ ans}, \qquad m = +0{,}10.$$

Considérons maintenant les aires des taches séparément vers le Nord et vers le Sud de l'équateur du Soleil et appelons :

T_N, T_S les temps d'ascension correspondants, $[A]_N$, $[A]_S$ les aires annuelles des taches vers le Nord et vers le Sud de l'équateur solaire respectivement, et enfin par $[A_m]_N$, $[A_m]_S$ leurs valeurs maximales. Les données des observations de Greenwich montrent qu'on a les relations

$$(3)\quad \begin{cases} [A_m]_N = 442 + 250(T_N - S)^2 - 190 \cos N \dfrac{2\pi}{2}, \\ [A_m]_S = 493 + 450(T_S - S)^2 + 210 \cos\left(N - \dfrac{1}{2}\right)\dfrac{2\pi}{4}; \end{cases}$$

$$(4)\quad \begin{cases} [A]_N = [A_m]_N G_{1,2}(T_N), \\ [A]_S = [A_m]_S G_{1,2}(T_S), \end{cases}$$

où N est le numéro des cycles, c'est-à-dire

$$N = 1, 2, \ldots, 18,$$
$$\text{Cycles : I, II, } \ldots\text{, XVIII.}$$

et les valeurs numériques du temps d'ascension T_N, T_S à chaque cycle sont les suivantes :

Cycles ...	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.
T_N (ans)	4,0	5,0	3,7	4,1	6,3	3,4	3,2
T_S (ans)	4,5	4,2	5,7	4,1	5,4	6,0	3,3

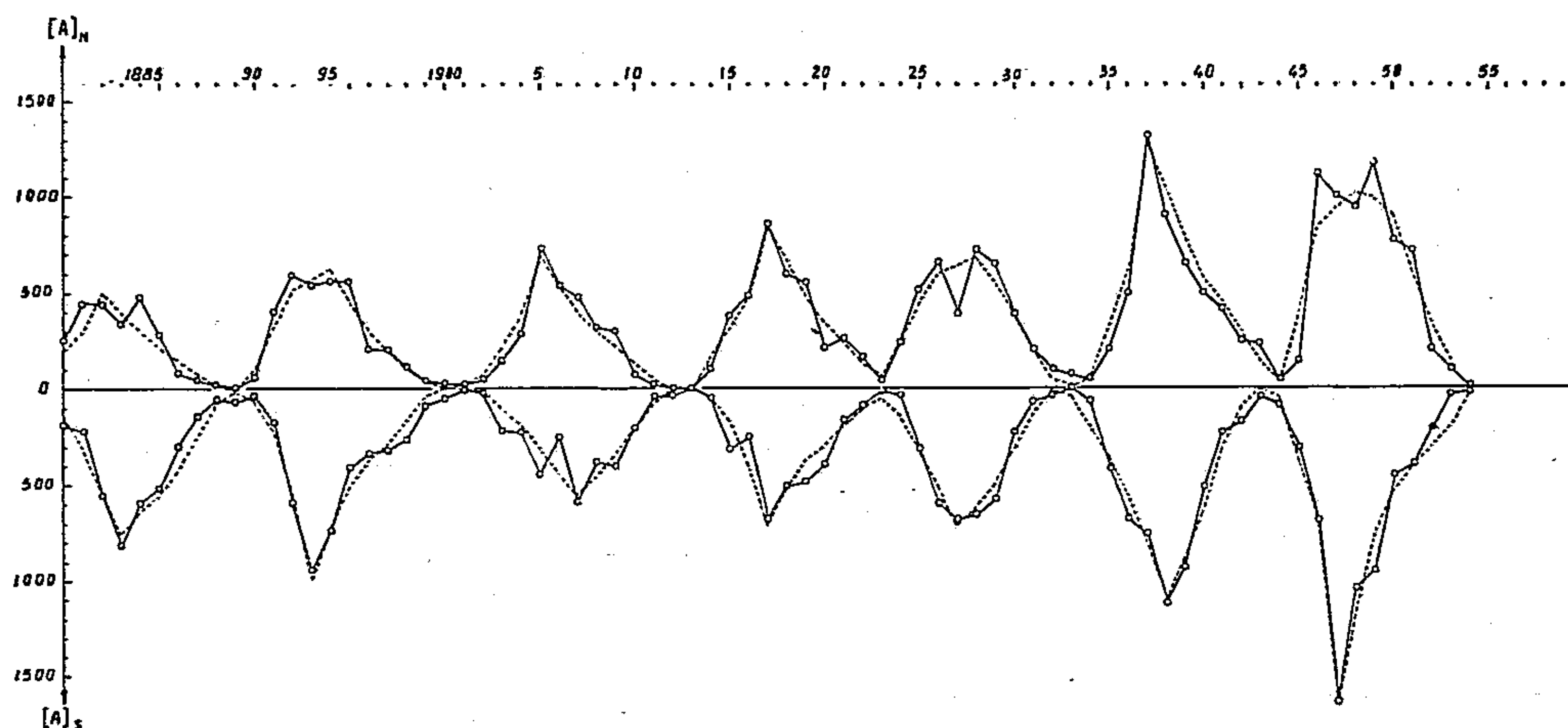
Des relations (3) on constate que le maximum annuel à chaque cycle ne se représente plus par une simple parabole comme dans le cas précédent [relations (1)]. Il s'y surajoute deux termes périodiques, dont les périodes sont respectivement 2 et 4 cycles solaires. En outre, le facteur $1 - m \sin K(2\pi/11)$ des fonctions $G_{1,2}(T_N)$ et $G_{1,2}(T_S)$ n'est pas le même pour les cycles qui possèdent, à peu près, le même temps d'ascension (*voir* tableau I). Cela vient de ce que les courbes des aires des taches vers le Nord et vers le Sud de l'équateur solaire diffèrent tant par la forme que par la hauteur maximum pour le même cycle de l'activité solaire.

TABLEAU I.

T.	Nord. Cycles.	Nord.	Sud. Cycles.	Sud.
$T < 3,3$......	XVIII	$1 - 0,1 \sin K \frac{2\pi}{11}$	XVIII	$1 - 0,7 \sin K \frac{2\pi}{11}$
		$1 + 0,2 \sin K \frac{2\pi}{11}$		$1 - 0,5 \sin K \frac{2\pi}{11}$
$3,3 \leq T < 4,5$......	XII, XIV, XV, XVII	$1 - 0,5 \sin K \frac{2\pi}{11}$	XIII	$1 - 0,6 \sin K \frac{2\pi}{11}$
		$1 - 0,3 \sin K \frac{2\pi}{11}$	XV	$1 - 0,4 \sin K \frac{2\pi}{11}$
$4,5 \leq T < 5,5$......	XIII	$1 + 0,5 \sin (K-1) \frac{2\pi}{11}$	XII	$1 - 0,4 \sin K \frac{2\pi}{11}$
		$1 - 0,4 \sin K \frac{2\pi}{11}$	XVI	$1 - 0,5 \sin K \frac{2\pi}{11}$
$5,5 < T$............	XVI	$1 + 0,3 \sin (K-1) \frac{2\pi}{11}$	XIV	$1 - 0,3 \sin K \frac{2\pi}{11}$
		$1 - 0,1 \sin K \frac{2\pi}{11}$	XVII	$1 - 0,1 \sin K \frac{2\pi}{11}$

Dans la figure 1, les lignes pleines représentent les aires annuelles des taches vers le Nord et vers le Sud de l'équateur du Soleil d'après les observations de Greenwich ([2]), tandis que les courbes en pointillés représentent les valeurs calculées des aires à l'aide des relations (3) et (4). On constate que l'accord entre les valeurs observées et calculées est satisfaisant. Les

écarts notables qui se présentent pour certaines proviennent des maximums et minimums secondaires de l'activité solaire.



(1) J. Xanthakis, *L'expression de l'activité solaire en fonction du temps d'ascension* (à paraître au fascicule VI, 22, des *Annales d'Astrophysique*).

(2) Spencer Jones, *Sun spots and Geomagnetic Storm data*, Royal Greenwich Observatory, London, 1955.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur le rapport* Q_{AB}/Q_C *chez les céphéides de population I.* Note de Mlle **Renée Canavaggia**, présentée par M. André Danjon.

On précise comment se présente la question du rapport Q_{AB}/Q_C, pour les céphéides de population I de type AB et C, après deux écrits de Sandage et Reddish. Il ressort du raisonnement de Reddish que ce rapport dépend de deux paramètres distincts, $\Delta(B-V)$ et ΔM_v.

Comme suite à un Mémoire de Sandage (1) et à une Note de Reddish (2), nous cherchons s'il y a lieu d'admettre, entre les céphéides de population I de type AB et C, une différence $\log Q_{AB} - \log Q_C$, analogue à celle qu'on trouve dans le cas des *RR Lyræ*. (Q a sa signification ordinaire : $P\sqrt{\bar{\rho}}$. Dans le cas des *RR Lyræ*, $\Delta \log Q$ est de l'ordre de 0,2, la différence étant prise dans le sens AB — C, convention qui vaut aussi pour les autres différences Δ envisagées plus loin.)

Sandage et Reddish ont traité la question de façon un peu indirecte, à propos de la dispersion de la loi période-luminosité. Nous voulons préciser les conclusions qui ressortent des Ouvrages cités.

Sandage a établi, pour les céphéides, un système d'équations qui aboutissent à

$$\log P - 1{,}051\,(B-V) + 0{,}239\,M_v = \log Q + 0{,}588. \tag{1}$$

(Les $B-V$ et les M_v envisagés ici se rapportent toujours à une céphéide à son éclat moyen.)

A partir de cette équation, et en s'appuyant sur les figures 1 et 2 de son Mémoire, Sandage fait un raisonnement qui le conduit à

$$\Delta \log Q = +0{,}27$$

et conclut à l'analogie.

La figure 2 est un diagramme $(B-V, \log P)$, d'où l'on tire

$$\Delta(B-V) = +0{,}07,$$

$\Delta(B-V)$ étant, en moyenne, la différence de couleur entre les céphéides AB et C, pour un log P déterminé.

La figure 1 est un diagramme $(M_v, B-V)$, où une droite médiane représente l'emplacement moyen des céphéides de population I, et où les céphéides AB et C sont localisées dans deux bandes, à droite et à gauche de la droite médiane.

Sandage raisonnait sur la droite médiane. Reddish rectifie le raisonnement en considérant deux droites parallèles (AB) et (C), position moyenne des céphéides AB et C dans chacune des bandes :

$$\begin{cases} (AB): & M_v = 4{,}6 - 11{,}1\,(B-V), \\ (C): & M_v = 3{,}4 - 11{,}1\,(B-V). \end{cases} \tag{2}$$

Avec le raisonnement rectifié, Reddish trouve

$$\Delta \log Q = + 0{,}03,$$

valeur qu'il juge trop petite pour être significative.

Cependant, le raisonnement de Reddish appelle des remarques sur la figure 1 et, d'autre part, la figure 2 a déjà suggéré des commentaires. Examinons ces deux figures.

Critique de la figure 2. — La figure 2 exprime que $\Delta(B - V)$ est égal à $+0{,}07$ (céphéides C plus bleues, à l'éclat moyen, que les céphéides AB), quand on fait l'hypothèse que les céphéides AB et C, au maximum d'éclat, ont mêmes couleurs intrinsèques. Mais elle est susceptible d'une autre interprétation simple : quand on fait l'hypòthèse que les céphéides C, au maximum d'éclat, sont plus rouges, en moyenne, que les céphéides AB de 0,07, elle exprime que les céphéides AB et C ont même couleur moyenne $[\Delta(B - V) = 0]$.

Si ce point de vue était confirmé, le raisonnement de Reddish conduirait à

$$\Delta \log Q = + 2{,}9$$

mais l'analogie ne serait pas prouvée pour autant, comme on va le voir maintenant.

Critique de la figure 1. — Dans la figure 1, seule la droite médiane est d'origine expérimentale. Sandage a localisé les céphéides AB et C à droite et à gauche de cette droite, par analogie avec les *RR Lyræ*. Il pouvait le faire *après* que son raisonnement l'ait conduit à l'analogie, et *parce que ce raisonnement n'utilisait que la droite médiane*. Mais avec le raisonnement rectifié de Reddish, il apparaît clairement que la détermination de $\Delta \log Q$ est liée très étroitement à la position des raies (AB) et (C) dans le diagramme $(M_v, B - V)$. Dès lors, si l'on se propose de déterminer $\Delta \log Q$, on ne peut pas supposer cette position connue à l'avance.

Voici donc comment la question se présente : Partons toujours de l'équation (1) et soit toujours $-11{,}1$ la pente de la droite médiane dans la figure 1. Considérons les deux droites (AB) et (C) de Reddish, en remplaçant 4,6 et 3,4 par les constantes indéterminées C_{AB} et C_C. Posons

$$\Delta M_v = C_{AB} - C_C,$$

ΔM_v est la différence de magnitude absolue entre les céphéides AB et C, pour un $B - V$ donné. Le raisonnement de Reddish appliqué aux deux droites à constantes indéterminées, donne

$$(3) \qquad \Delta \log Q = 0{,}239\,\Delta M_v - 3{,}70\,\Delta(B - V).$$

$\Delta \log Q$ dépend de deux paramètres qui doivent chacun donner lieu à une détermination expérimentale. Les observations des céphéides d'amas peuvent donner à la fois ΔM_v et $\Delta(B - V)$. Les observations en six couleurs peuvent donner $\Delta(B - V)$ avec une précision plus grande.

Tendance des résultats expérimentaux. — Les observations en six couleurs publiées par Kron [3] sont plutôt favorables à $\Delta(B - V) = 0$. Cependant, les recoupements entre céphéides AB et C de même log P ne sont pas nombreux.

D'après une Communication de Irwin [4], les résultats préliminaires obtenus par différents auteurs sur quatre céphéides d'amas pourraient donner

$$\Delta(B - V) = 0, \qquad \Delta M_v = -0{,}5.$$

Notons aussi que Eggen [5], en introduisant pour δ *Cep* et α *U Mi* des parallaxes de groupe, trouve un ΔM_v de l'ordre de — 1.

L'expérience paraît vouloir donner un $\Delta \log Q$ négatif.

Remarque sur la discussion de Reddish. — La discussion de Reddish (effet de la variation de $\Delta \log Q$ sur la dispersion de $B - V$ et de M_v à log P constant), est faite à ΔM_v constant. C'est, en fait, une représentation intuitive de l'effet de la variation de $\Delta(B - V)$ sur ces dispersions. Elle peut s'adapter à toutes les valeurs de ΔM_v.

(1) A. Sandage, *Astrophys. J.*, 127, 1958, p. 513.
(2) V. C. Reddish, *Astrophys. J.*, 130, 1959, p. 336.
(3) G. E. Kron et S. N. Svolopoulos, *Pub. Astr. Soc. Pac.*, 71, 1959, p. 126.
(4) J. B. Irwin, *Joint Discussion on the Luminosity of Cepheids*, Xe Assemblée générale de l'U. A. I., Moscou, 1958.
(5) O. J. Eggen, *The Observatory*, 78, 1958, p. 76.

RELATIVITÉ. — *Les équations approchées du champ dans une théorie unitaire du type Einstein-Schrödinger*. Note (*) de Mme **Liane Bouche**, présentée par M. Louis de Broglie.

D'après une Note antérieure (1), nous nous proposons de déduire les équations approchées du champ unifié. Les notations sont celles utilisées dans cette Note.

Nous avons appliqué un principe variationnel à la fonction d'action

$$\mathcal{L} = \mathcal{G}^{\mu\nu} W_{\mu\nu} + 2\sigma^{\mu} L_{\mu} + \mathcal{G}^{\mu\nu}\Theta_{\mu\nu} + \lambda(\mathcal{G}^{\mu\nu}\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu} + \alpha^2\sqrt{-g}) + \mathcal{L}_1$$

et avons ainsi obtenu les équations du champ :

$$\text{(I)} \qquad \mathcal{G}^{\underset{+-}{\mu\nu}}{}_{;\rho} = -\frac{2}{3}\delta^{\mu}_{\rho}\mathcal{F}^{\nu},$$

$$\text{(II)} \qquad (p+\lambda)\,\mathcal{G}^{\underline{\mu\alpha}}\Gamma_{\alpha} + q\mathcal{F}^{\mu} = 0 \quad (^6),$$

$$\text{(III)} \qquad W_{\mu\nu} + \Theta_{\mu\nu} + \lambda\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu} = T_{\mu\nu} - \frac{1}{2}g_{\mu\nu}(T + \lambda\alpha^2),$$

avec

$$\mathcal{F}^{\mu} = \partial_{\rho}\left(\sqrt{-g}\cdot g^{\underset{\vee}{\mu\rho}}\right).$$

Nous déduirons de ces équations, à partir de la solution rigoureuse de (I) (2), (3), les équations approchées en considérant les $\varphi_{\mu\nu} = g_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ et leurs dérivées comme des infiniment petits du premier ordre et sans faire d'hypothèse sur l'ordre des $\gamma_{\mu\nu} = g_{\underline{\mu\nu}}$. Ce travail est analogue à celui qu'a réalisé Mme M.-A. Tonnelat pour la théorie du champ unifié d'Einstein-Schrödinger classique (4).

On sait déjà (3) que le système (I) est équivalent au système.

$$\text{(I)}\begin{cases} (\alpha) & \mathcal{G}^{\underset{+-}{\mu\nu}}{}_{;\rho} = 0, \\ (\beta) & L^{\rho}_{\mu\nu} = \Delta^{\rho}_{\mu\nu} - \frac{1}{2}g_{\mu\nu}(f^{\rho} + f^{\bar\rho}) - \frac{1}{6}\delta^{\rho}_{\nu}g_{\mu\sigma}f^{\sigma} + \frac{1}{2}\delta^{\rho}_{\nu}g_{\mu\sigma}f^{\bar\sigma} + \frac{1}{2}\delta^{\rho}_{\mu}g_{\sigma\nu}(f^{\sigma} + f^{\bar\sigma}). \end{cases}$$

La dérivation covariante de (I-α) est relative à la connexion affine $\Delta^{\rho}_{\mu\nu}$ définie à partir de la connexion initiale par (I-β), où

$$f^{\rho} = \frac{1}{\sqrt{-g}}\mathcal{F}^{\rho}, \qquad f_{\rho} = \gamma_{\rho\sigma}f^{\sigma}, \qquad f_{\bar\rho} = \varphi_{\rho\sigma}f^{\sigma}, \qquad f^{\bar\rho} = \gamma^{\rho\sigma}f_{\bar\sigma}.$$

Or, l'équation (I-α) a été résolue (2) et si l'on pose

$$L^{\rho}_{\mu\nu} = \left\{ {\rho \atop \mu\nu} \right\}_{\gamma} + \rho^{\rho}_{\mu\nu} + L^{\rho}_{\underset{\vee}{\mu\nu}},$$

on déduit (2) du système (I-α, β)

$$\rho_{\mu\nu,\rho} = \gamma_{\rho\sigma}\rho^{\sigma}_{\mu\nu} = \varphi_{\lambda\mu}L^{\lambda}_{\underset{\vee}{\nu\rho}} + \varphi_{\lambda\nu}L^{\lambda}_{\underset{\vee}{\mu\rho}} - \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}(f_{\rho} + f_{\bar\rho})$$
$$+ \frac{1}{6}(\gamma_{\mu\rho} - 2\varphi_{\mu\rho})(f_{\nu} + f_{\bar\nu}) + \frac{1}{6}(\gamma_{\nu\rho} - 2\varphi_{\nu\rho})(f_{\mu} + f_{\bar\mu}).$$

Maintenant, si l'on sépare le système (III) en parties symétrique et antisymétrique et qu'on remplace dans ces deux équations les $\varphi^{\rho}_{\mu\nu}$, mis en évidence, par leur expression en fonction des $L^{\rho}_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$, écrite ci-dessus, on obtient deux équations rigoureuses du champ, l'une électromagnétique, l'autre gravitationnelle, où n'interviennent plus que les $L^{\rho}_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ comme inconnues par rapport aux $g_{\mu\nu}$.

Avant d'aborder les calculs approchés, notons que

$$\mathcal{F}^{\mu}=\partial_{\rho}\left[\sqrt{-g}\left(\frac{\varphi}{g}\varphi^{\mu\rho}+\frac{\gamma}{g}\varphi^{\underline{\mu}\underline{\rho}}\right)\right]=\sqrt{-\gamma}\,\nabla_{\rho}\left[\sqrt{\frac{\gamma}{g}}\left(\frac{\varphi}{\gamma}\varphi^{\mu\rho}+\varphi^{\underline{\mu}\underline{\rho}}\right)\right],$$

où

$$\varphi^{\underline{\mu}\underline{\rho}}=\gamma^{\mu\lambda}\gamma^{\rho\sigma}\varphi_{\lambda\sigma},$$

d'où au deuxième ordre d'approximation

$$\boxed{f^{\mu}\simeq\nabla_{\rho}\varphi^{\underline{\mu}\underline{\rho}},}\qquad\boxed{\Gamma_{\mu}\simeq-\frac{q}{p+\lambda}f_{\mu},}$$

f_{μ} et Γ_{μ} sont donc du premier ordre.

Pour effectuer le calcul approché au deuxième ordre de $L^{\rho}_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$, nous utilisons le résultat de M.-A. Tonnelat ([2]) et (I-β). Nous obtenons

$$L_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho}=\gamma_{\rho\sigma}L^{\sigma}_{\underset{\vee}{\mu\nu}}\simeq\nabla_{\rho}\varphi_{\mu\nu}-\frac{1}{2}\varphi_{\mu\nu\rho}-\frac{1}{2}\varphi_{\mu\nu}f_{\rho}+\frac{1}{3}\gamma_{\mu\rho}\left(f_{\nu}-\frac{1}{2}f_{\bar{\nu}}\right)-\frac{1}{3}\gamma_{\nu\rho}\left(f_{\mu}-\frac{1}{2}f_{\bar{\mu}}\right).$$

En remplaçant $L^{\rho}_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ par cette expression approchée dans les équations rigoureuses du champ, il vient

$$(1)\qquad\boxed{\square\,\varphi_{\mu\nu}\simeq-2q(\nabla_{\mu}\Gamma_{\nu}-\nabla_{\nu}\Gamma_{\mu})-G^{\alpha\beta}{}_{\mu\nu}\varphi_{\alpha\beta}+2T_{\underset{\vee}{\mu\nu}}+T_{\mu\underline{\bar{\nu}}}-T_{\nu\underline{\bar{\mu}}},}$$

$$\begin{aligned}(2)\qquad G_{\mu\nu}\simeq{}&\nabla^{\rho}\left[\varphi_{\mu\lambda}\left(\nabla^{\lambda}\varphi_{\nu\rho}-\frac{1}{2}\varphi_{\nu\rho}{}^{\underline{\lambda}}\right)+\varphi_{\nu\lambda}\left(\nabla^{\lambda}\varphi_{\mu\rho}-\frac{1}{2}\varphi_{\mu\rho}{}^{\underline{\lambda}}\right)\right]\\&+\frac{1}{2}\nabla_{\mu}\nabla_{\nu}\log g-\left(\nabla^{\alpha}\varphi_{\mu\beta}-\frac{1}{2}\varphi_{\mu\beta}{}^{\underline{\alpha}}\right)\left(\nabla^{\beta}\varphi_{\nu\alpha}-\frac{1}{2}\varphi_{\nu\alpha}{}^{\underline{\beta}}\right)\\&+\frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\nabla_{\rho}(f^{\rho}+f^{\bar{\rho}})+\frac{1}{2}f_{\mu}f_{\nu}+T_{\underline{\mu\nu}}-\frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}(T+\lambda\alpha^{2})-(p+\lambda)\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu},\end{aligned}$$

où $G_{\mu\nu}$ est le tenseur de Ricci relatif aux $\left\{ {\rho \atop \mu\nu} \right\}_{\gamma}$, ∇_{ρ} la dérivation covariante prise à l'aide des $\left\{ {\rho \atop \mu\nu} \right\}_{\gamma}$ et où

$$\varphi_{\mu\nu\rho}=\partial_{\rho}\varphi_{\mu\nu}+\partial_{\mu}\varphi_{\nu\rho}+\partial_{\nu}\varphi_{\rho\mu}.$$

L'intervention de l'équation (1) de l'électromagnétisme apporte des simplifications dans (2) et l'on peut écrire

$$(3)\qquad\boxed{G_{\mu\nu}-\frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}G\simeq\tau_{\mu\nu}+\pi_{\mu\nu}+M_{\mu\nu}+X_{\mu\nu}+Y_{\mu\nu}+Z_{\mu\nu}+V_{\mu\nu}\equiv K_{\mu\nu},}$$

avec

$$\tau_{\mu\nu} = -q\left(\varphi_{\mu\lambda}F_{\nu}{}^{\lambda} + \varphi_{\nu\lambda}F_{\mu}{}^{\lambda} - \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\varphi_{\alpha\beta}F^{\alpha\beta}\right) \quad (^{5}),$$

$$\pi_{\mu\nu} = -(p+\lambda)\left(\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu} - \frac{1}{6}\gamma_{\mu\nu}\Gamma_{\rho}\Gamma^{\rho}\right) + \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\lambda\alpha^{2},$$

$$M_{\mu\nu} = \frac{1}{4}\left(\varphi_{\mu\alpha\beta}\varphi_{\nu}{}^{\underline{\alpha}\underline{\beta}} - \frac{1}{6}\gamma_{\mu\nu}\varphi_{\alpha\beta\delta}\varphi^{\underline{\alpha}\underline{\beta}\underline{\delta}}\right),$$

$$X_{\mu\nu} = (\nabla^{\rho}\varphi_{\mu\lambda})(\nabla^{\lambda}\varphi_{\nu\rho}) + \frac{1}{4}\nabla_{\mu}\nabla_{\nu}(\varphi_{\alpha\beta}\varphi^{\underline{\alpha}\underline{\beta}}) - \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}(\nabla_{\rho}\varphi_{\alpha\beta})(\nabla^{\rho}\varphi^{\underline{\alpha}\underline{\beta}}) + q\gamma_{\mu\nu}\varphi_{\alpha\beta}F^{\alpha\beta},$$

$$Y_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\varphi^{\underline{\rho}\underline{\sigma}}\left[\varphi_{\mu\lambda}G^{\lambda}{}_{\nu\rho\sigma} + \varphi_{\nu\lambda}G^{\lambda}{}_{\mu\rho\sigma} + \frac{2}{3}\varphi_{\alpha\beta}G^{\alpha\beta}{}_{\rho\sigma}\gamma_{\mu\nu}\right],$$

$$Z_{\mu\nu} = \frac{1}{2}[\varphi_{\mu\sigma}(\nabla^{\sigma}f_{\nu} + \nabla_{\nu}f^{\sigma}) + \varphi_{\nu\sigma}(\nabla^{\sigma}f_{\mu} + \nabla_{\mu}f^{\sigma})] - \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}\nabla_{\rho}f^{\bar{\rho}} + \frac{1}{2}\left(f_{\mu}f_{\nu} - \frac{1}{2}\gamma_{\mu\nu}f_{\rho}f^{\rho}\right)\Big],$$

$$V_{\mu\nu} = T_{\underline{\mu\nu}} + \varphi_{\mu}{}^{\underline{\lambda}}(T_{\underset{\vee}{\nu\lambda}} + T_{\underline{\nu\bar{\lambda}}}) + \varphi_{\nu}{}^{\underline{\lambda}}(T_{\underset{\vee}{\mu\lambda}} + T_{\underline{\mu\bar{\lambda}}}) - \gamma_{\mu\nu}\varphi_{\alpha\beta}\left(T^{\overset{\alpha\beta}{\vee}} + T^{\overset{\alpha\bar{\beta}}{-}}\right).$$

Or, il est remarquable qu'au deuxième ordre d'approximation considéré, le tenseur du second membre est conservatif en ce qui concerne les termes autres que ceux provenant de l'introduction de $\mathcal{L}_1$, on trouve en effet

$$\nabla^{\nu}K_{\mu\nu} = \nabla^{\nu}T_{\underline{\mu\nu}} + \frac{1}{2}(\varphi_{\alpha\beta}\nabla^{\tau}\varphi^{\underline{\alpha}\underline{\beta}})T_{\underline{\tau\mu}} + \nabla^{\nu}\left[\varphi_{\nu}{}^{\underline{\lambda}}(T_{\underset{\vee}{\mu\lambda}} + T_{\underline{\mu\bar{\lambda}}})\right] + \frac{1}{2}(\nabla_{\mu}\varphi_{\alpha\beta})\left(T^{\overset{\alpha\beta}{\vee}} + T^{\overset{\alpha\bar{\beta}}{-}} - T^{\overset{\beta\bar{\alpha}}{-}}\right).$$

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2302.

(2) *Cf.* M.-A. TONNELAT, *La théorie du champ unifié et quelques-uns de ses développements*, Gauthier-Villars, Paris, 1955, chap. III.

(3) *Cf.* M.-A. TONNELAT, *La théorie du champ unifié*, Note II.

(4) *Nuovo Cimento*, 10e série, 3, 1956, p. 902-920.

(5) On pose $\nabla_{\alpha}\Gamma_{\beta} - \nabla_{\beta}\Gamma_{\alpha} = F_{\alpha\beta}$.

(6) L'élimination du facteur de Lagrange λ dans (II) conduit à la relation

$$q(f^{\rho}\Gamma_{\rho}g^{\underline{\mu\alpha}}\Gamma_{\alpha} + \alpha^{2}f^{\mu}) = 0.$$

Mais nous laissons apparaître ce facteur pour pouvoir, éventuellement, le prendre nul.

RELATIVITÉ. — *Sur le tenseur de super-énergie.*
Note (*) de M. **Robert Debever**, transmise par M. Frans van den Dungen.

Nous exprimons le tenseur de Bel symétrisé à l'aide de quatre vecteurs isotropes. La classification de Petrov se retrouve par la considération des positions respectives de ces quatre vecteurs.

1. Soit V_4 une variété espace-temps sur laquelle est donnée une métrique hyperbolique normale, nous écrirons, en coordonnées locales $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$ ($\alpha, \beta, \ldots = 0, 1, 2, 3$). Si $R_{\alpha\beta\lambda\mu}$ sont les composantes du tenseur de courbure, nous supposerons dans ce qui suit $R_{\alpha\beta} = 0$.

Différents auteurs [1] ont montré comment sont associés au tenseur de courbure deux quadruples de 2-plans complètement isotropes complexes conjugués. Ce sont, par exemple, les 2-plans complètement isotropes qui sont conservés par la rotation infinitésimale de courbure associée à ces 2-plans.

Les 2-plans ainsi définis ont en commun quatre vecteurs isotropes réels, nous les désignerons par $l^{(i)}_\alpha (i, j, \ldots = 1, 2, 3, 4)$.

$$(1) \qquad L_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{1}{24} \sum_{1,2,3,4} l^{(1)}_\alpha l^{(2)}_\beta l^{(3)}_\lambda l^{(4)}_\mu,$$

où la sommation porte sur les permutations de la suite 1, 2, 3, 4, est un tenseur complètement symétrique.

Posons

$$(2) \qquad L_{\lambda\mu} = L_\alpha{}^\alpha{}_{\lambda\mu}, \qquad L = L_\lambda{}^\lambda.$$

Si $L \neq 0$:

$$(3) \quad V_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{c}{8}\left[(g_{\alpha\beta} b_{\lambda\mu} + g_{\lambda\mu} b_{\alpha\beta} + g_{\alpha\lambda} b_{\beta\mu} + g_{\beta\mu} b_{\alpha\lambda} + g_{\beta\lambda} b_{\alpha\mu} + g_{\alpha\mu} b_{\beta\lambda}) - \frac{96}{L} L_{\alpha\beta\lambda\mu}\right],$$

où

$$(4) \qquad b_{\lambda\mu} = \frac{12}{L} L_{\lambda\mu} - g_{\lambda\mu}$$

est un tenseur complètement symétrique déterminé à un facteur près, par la donnée des quatre vecteurs $l^{(i)}_\alpha$. On a

$$(5) \qquad V_\alpha{}^\alpha{}_{\lambda\mu} = 0, \qquad V_{\alpha\beta\lambda\mu} = \chi L_{\alpha\beta\lambda\mu} \quad \operatorname{mod} g_{\alpha\beta}.$$

Si

$$(6) \qquad T_{\alpha\beta\lambda\mu} = 2(R_{\alpha\rho\lambda\sigma} R_\beta{}^\rho{}_\mu{}^\sigma + R_{\alpha\rho\mu\sigma} R_\beta{}^\rho{}_\lambda{}^\sigma - A g_{\alpha\beta} g_{\lambda\mu}),$$

où

$$(7) \qquad A = \frac{1}{8} R_{\alpha\beta\lambda\mu} R^{\alpha\beta\lambda\mu}$$

est le tenseur de L. Bel [2], $V_{\alpha\beta\lambda\mu}$ peut être identifié au tenseur T symétrisé

$$(8) \qquad V_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{1}{3}(T_{\alpha\beta\lambda\mu} + T_{\alpha\lambda\beta\mu} + T_{\beta\lambda\alpha\mu}).$$

On voit en effet que le second membre de (8) vérifie les conditions (5). Le facteur c peut se déterminer grâce à l'identité

(9) $$V_{\alpha\beta\lambda\mu}V^{\gamma\beta\lambda\mu}=\frac{9}{4}c^2(1-3k)\,\delta^\gamma_\alpha,$$

où

(10) $$k=1-2\frac{(l_{23})^2(l_{14})^2+(l_{13})^2(l_{24})^2+(l_{12})^2(l_{34})^2}{(l_{23}l_{14}+l_{13}l_{24}+l_{12}l_{34})^2}$$

et

$$l_{ij}=g_{\alpha\beta}\,l^\alpha_{(i)}\,l^\beta_{(j)}.$$

On observera que k est un scalaire indépendant du choix, à un facteur près, des composantes des vecteurs isotropes $l^{(i)}_\alpha$.

$V_{\alpha\beta\lambda\mu}$ est le tenseur de super-énergie. Les conditions 5_1, 9, la formule (3) et les conditions $\nabla_\alpha V^\alpha{}_{\beta\lambda\mu}=0$ indiquent l'analogie entre ce tenseur et le tenseur d'impulsion énergie du champ électromagnétique.

2. La classification de Petrov se retrouve à partir de l'examen des cas possibles dans les positions respectives des vecteurs $l^{(i)}_\alpha$, nous nous limiterons aux indications suivantes.

I *a*. Les quatre vecteurs sont linéairement indépendants. On a

(12) $$c=\frac{8}{3}(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+\beta_1^2+\beta_2^2+\beta_3^2)\qquad (c,\ \mathrm{L}\ \text{et}\ k\neq 0),$$

les α et β sont les racines caractéristiques qui interviennent dans la forme réduite du tenseur $R_{\alpha\beta\lambda\mu}$ [3]. On a

(13) $$V_{\alpha\beta\lambda\mu}\,l^\beta_{(i)}\,l^\lambda_{(i)}\,l^\mu_{(i)}=-\frac{3}{4}c f_{(i)}\,l^{(i)}_\alpha\qquad (i\ \text{non sommé}),$$

(14) $$f_{(i)}=\frac{1}{\mathrm{L}}\,l_{ij}\,l_{ik}\,l_{il}\neq 0,$$

i, j, k, l formant la suite 1, 2, 3, 4.

I *b*.

(15) $$l^{(1)}_\alpha=l^{(2)}_\alpha=l^{(\mathrm{I})}_\alpha,\qquad l^{(3)}_\alpha=l^{(4)}_\alpha=l^{(\mathrm{II})}_\alpha,\qquad l_{\mathrm{I}\text{-}\mathrm{II}}\neq 0,\qquad c\neq 0,\qquad k=0,\qquad \mathrm{L}\neq 0;$$

(16) $$V_{\alpha\beta\lambda\mu}\,l^\beta_{(a)}\,l^\lambda_{(a)}\,l^\mu_{(a)}=0,\qquad V_{\alpha\beta\lambda\mu}\,l^\lambda_{(a)}\,l^\mu_{(a)}=-\frac{c}{2}\,l^{(a)}_\alpha\,l^{(a)}_\beta\qquad (a=\mathrm{I}\ \text{ou}\ \mathrm{II}).$$

II *a*.

(17) $$\begin{cases} l^{(1)}_\alpha=l^{(2)}_\alpha=l^{(\mathrm{I})}_\alpha, & l_\alpha=l^{(\mathrm{II})}_\alpha,\quad l_\alpha=l^{(\mathrm{III})}_\alpha,\\ c\neq 0,\quad k=0, & \mathrm{L}\neq 0,\quad l_{\mathrm{I}\text{-}\mathrm{II}}\,l_{\mathrm{I}\text{-}\mathrm{III}}\,l_{\mathrm{II}\text{-}\mathrm{III}}\neq 0,\end{cases}$$

(18) $$V_{\alpha\beta\lambda\mu}\,l^\beta_{(\mathrm{I})}\,l^\lambda_{(\mathrm{I})}\,l^\mu_{(\mathrm{I})}=0,\qquad V_{\alpha\beta\lambda\mu}\,l^\lambda_{(\mathrm{I})}\,l^\mu_{(\mathrm{I})}=-\frac{c}{2}\,l^{(\mathrm{I})}_\alpha\,l^{(\mathrm{I})}_\beta,$$

(19) $$V_{\alpha\beta\lambda\mu}\,l^\beta_{(a)}\,l^\lambda_{(a)}\,l^\mu_{(a)}=-\frac{9}{8}c\,\frac{l_{\mathrm{I}a}\,l_{\mathrm{II}\text{-}\mathrm{III}}}{l_{\mathrm{I}a'}}\,l^{(a)}_\alpha\begin{cases} a=\mathrm{II}\ \text{ou}\ \mathrm{III},\\ a'=\mathrm{III}\ \text{ou}\ \mathrm{II},\end{cases}$$

Dans ce qui suit L = o. On a alors

(20) $V_{\alpha\beta\lambda\mu} = \chi\left[-\frac{1}{8}(g_{\alpha\beta}L_{\lambda\mu} + g_{\lambda\mu}L_{\alpha\beta} + g_{\alpha\lambda}L_{\beta\mu} + g_{\beta\mu}L_{\alpha\lambda} + g_{\beta\lambda}L_{\alpha\mu} + g_{\alpha\mu}L_{\beta\lambda}) + L_{\alpha\beta\lambda\mu}\right]$,

où χ est un scalaire.

II *b*.

(21) $l_\alpha^{(1)} = l_\alpha^{(2)} = l_\alpha^{(3)} = l_\alpha^{(4)} = l_\alpha, \qquad L = c = 0,$

(22) $V_{\alpha\beta\lambda\mu} = \chi\, l_\alpha l_\beta l_\lambda l_\mu, \qquad V_{\alpha\beta\lambda\mu} l^\mu = 0, \qquad V_{\alpha\beta\lambda\mu} V^{\rho\sigma\tau\mu} = 0.$

III.

(23) $l_\alpha^{(1)} = l_\alpha^{(2)} = l_\alpha^{(3)} = l_\alpha; \qquad l_\alpha^{(4)} = n_\alpha, \qquad L = c = 0, \qquad l_\alpha n^\alpha \neq 0,$

(24) $$\left\{\begin{array}{l} V_{\alpha\beta\lambda\mu} l^\lambda l^\mu = 0, \qquad V_{\alpha\beta\lambda\mu} l^\mu = \frac{\chi}{16}(l_\alpha n^\alpha)\, l_\alpha l_\beta l_\lambda, \\ V_{\alpha\beta\lambda\mu} n^\beta n^\lambda n^\mu = \frac{\chi}{16}(l_\alpha n^\alpha)^3 n_\alpha, \end{array}\right.$$

$$V_{\alpha\beta\lambda\mu} V^{\gamma\delta\lambda\mu} = \frac{25\chi^2 (l_\alpha n^\alpha)^2}{64}\, l_\alpha l_\beta l^\gamma l^\delta.$$

Les relations précédentes permettent de vérifier, à partir des relations de conservation de $V_{\alpha\beta\lambda\mu}$ que les trajectoires des vecteurs $l_\alpha^{(i)}$ multiples sont des géodésiques de longueur nulle dans les cas singuliers II *b* et III.

Remarque. — Les considérations précédentes peuvent s'étendre à d'autres types d'espaces, le tenseur de courbure conforme de Weyl admet la représentation (3) ou (20) et d'autres termes s'introduisent, liés essentiellement au scalaire R et au tenseur $S_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta} - R/4\, g_{\alpha\beta}$.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) K. W. Lamson, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 32, 1930, p. 709-722; H. S. Ruse, *J. London Math. Soc.*, 19, 1944, p. 168-178; R. Debever, *Bull. Cl. Sc. Acad. roy. Belgique*, 42, 1956, p. 313-327 et 608-621.

(2) L. Bel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1297.

(3) L. Bel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2561, et pour ce qui suit : *ibid.*, 246, 1958, p. 3015; 247, 1958, p. 1094.

RELATIVITÉ. — *Trois remarques concernant un théorème récent.* Note (*) de M. **Charles Beresford Rayner**, présentée par M. Georges Darmois.

Les remarques suivantes concernent un théorème récemment publié ([1]).

I. On peut interpréter la transformation ([2]) (1.8), sur laquelle le théorème est basé, comme une combinaison de deux transformations conformes : *a.* de l'espace-quotient V_3, dont les points sont les courbes L de V_4 engendrées par λ^α; *b.* des espaces V_4 définis par les courbes L.

II. La solution générale (2.10) des équations $f^\alpha = 0$ du champ pour un mouvement de groupe dépend : 1° de la fonction arbitraire ψ; 2° de la fonction harmonique φ. Par un choix convenable des coordonnées comouvantes, cependant, la fonction ψ peut être éliminée. Car, écrivant

$$x^{i'} = x^i, \qquad x^{4'} = x^4 - \psi(x^1, x^2, x^3), \qquad (i' = i \text{ numériquement}),$$

on a

$$\lambda_{i'} = \lambda_i - \psi_{,i},$$

d'où, puisque $g_i = \lambda_i$, $g_{i'} = \lambda_{i'}$, le résultat s'ensuit. Par conséquent, lorsque le sous-tenseur g^{ij}, le scalaire ν et la fonction harmonique φ sont donnés, la solution $(g_{\alpha\beta}, \xi_\gamma)$ de (1.1), (1.2) est unique à un changement de coordonnées près ([3]).

III. La méthode employée pour établir le théorème est un peu plus puissante que le théorème. La fonction ζ du lemme est arbitraire, mais on n'a considéré que le cas où $\zeta_{,\gamma}\lambda^\gamma = 0$. Il est donc intéressant de considérer le cas où la courbure $\varkappa_\alpha$ est de la forme

$$\text{(i)} \qquad \varkappa_\alpha = \zeta^{-1}\zeta_{,\alpha} + \zeta^{-1}\zeta_{,\gamma}\lambda^\gamma\lambda_\alpha.$$

Si l'on substitue cette expression dans les équations (1.5), on trouve que celles-ci deviennent (avec $\xi_\alpha = \zeta\lambda_\alpha$)

$$\text{(ii)} \qquad \nabla_\beta\xi_\alpha + \nabla_\alpha\xi_\beta = 2a\xi_\alpha\xi_\beta, \qquad a = (\xi^\varepsilon\xi_\varepsilon)^{-1}\nabla_\gamma\xi^\gamma,$$

ce qui est un système moins restreint que celui de Killing, mais plus restreint que celui de Rosen. Substituant (i) dans (1.6), on obtient

$$\text{(iii)} \qquad \nabla_\beta\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\alpha\beta}\zeta_{,\beta} - 2\sigma\lambda^\alpha = 0.$$

Maintenant, en prenant la divergence de (iii), et utilisant la relation ([4]) $\nabla_\alpha(\sigma\lambda^\alpha) = 0$, il vient

$$\sigma\zeta_{,\alpha}\lambda^\alpha = 0.$$

Si $\sigma = 0$, le mouvement est statique ([4]). Par conséquent, *chaque solution non statique du système* (ii), (iii) *est un mouvement de groupe.*

Les remarques I, III sont nées d'une discussion avec M. A. Lichnerowicz. Je dois à M. J. L. Synge, des calculs qui ont simplifié les miens dans la Note précédente (4).

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) C. B. Rayner, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2725.

(2) Les numéros cités ainsi sont ceux des équations de la Note (1).

(3) Un changement du point $x^1_{(0)}$, $x^2_{(0)}$, $x^3_{(0)}$ affecte la solution (2.10) seulement par l'addition d'un gradient. Car, si deux sous-vecteurs g_i satisfont à (2.8) avec le même φ, leur différence ne peut être qu'un gradient.

(4) C. B. Rayner, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 929.

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *Propagateurs antisymétriques en Relativité générale. Quantification du champ électromagnétique dans le vide.* Note (*) de M. **André Lichnérowicz**, présentée par M. Georges Darmois.

Définition et propriétés des propagateurs antisymétriques des différents ordres. Relations différentielles entre ces propagateurs. Application à la quantification rigoureuse en relativité générale du champ électromagnétique dans le vide [1].

Soit V_4 une variété riemannienne à métrique hyperbolique normale $(g_{\alpha\beta})$ satisfaisant aux hypothèses de l'espace-temps de la Relativité générale. Les différents êtres géométriques introduits ici sont de nature essentiellement locale.

1. Soit x et x' deux points de V_4 suffisamment voisins pour qu'il existe un arc géodésique $l(x, x')$ et un seul les joignant. Le transport par parallélisme le long de $l(x, x')$ définit pour ces couples de points un isomorphisme canonique μ de l'espace vectoriel tangent en x sur l'espace vectoriel tangent en x'. Si les voisinages respectifs de x et x' sont rapportés à des repères mobiles $(\vec{e}_\alpha)$ et $(\vec{e}_{\lambda'})$, μ définit le bitenseur $t_\alpha^{\lambda'}$ (1-tenseur covariant en x, 1-tenseur contravariant en x') et μ^{-1} le bitenseur $t_{\lambda'}^{\alpha}$.

Comme $g_{\alpha\beta} t_{\lambda'}^{\alpha} t_{\mu'}^{\beta} = g_{\lambda'\mu'}$ nous pouvons introduire les

$$t_{\alpha\lambda'} = g_{\lambda'\mu'} t_\alpha^{\mu'} = g_{\alpha\beta} t_{\lambda'}^{\beta}$$

qui sont les composantes covariantes d'un bitenseur euclidien de composantes mixtes $t_\alpha^{\lambda'}$ ou $t_{\lambda'}^{\alpha}$ et que nous nommons le *bitenseur de transport* [1]. Pour $x' = x$,

$$t_\alpha^{\lambda'}(x, x) = \delta_\alpha^{\lambda'} \qquad \text{et} \qquad \nabla_\beta t_\alpha^{\lambda'}(x, x) = \nabla_{\mu'} t_\alpha^{\lambda'}(x, x) = 0 \quad [2].$$

Pour étudier le bitenseur de transport, il est commode d'adopter, dans un voisinage de x, les repères orthonormés déduits d'un repère en x par transport le long des différents arcs géodésiques issus de ce point; pour ces repères les composantes du bitenseur de transport sont triviales. On en déduit par exemple :

$$|t| = |\det(t_{\alpha\lambda'})| = |\det g_{\alpha\beta}(x)|^{\frac{1}{2}} |\det g_{\lambda'\mu'}(x')|^{\frac{1}{2}}.$$

2. $\delta(x, x')$ étant la densité de Dirac de poids 1/2 en x et 1/2 en x', considérons le « biscalaire de Dirac » $\bar{\delta}(x, x') = |t|^{-1/2} \delta(x, x')$. En raisonnant dans la famille de repères orthonormés introduite au paragraphe 1, on voit que

$$t_\alpha^{\lambda'} \nabla_{\lambda'} \bar{\delta} + \nabla_\alpha \bar{\delta} = 0. \tag{2.1}$$

Par produit extérieur en x et x', on déduit du bi-1-tenseur de transport des bi-p-formes $t^{(p)}$ ($0 \leq p \leq 4$, $t^{(p)}$ étant un tenseur antisymétrique

d'ordre p en x et un tenseur antisymétrique d'ordre p en x'). Posons $D^{(p)} = t^{(p)}\bar{\delta}$ et désignons par d et δ les opérateurs de différentiation et de codifférentiation extérieures en x, par d' en δ' les opérateurs homologues pour x'. De (2.1), on déduit

$$\delta' D^{(p)} = d D^{(p-1)}. \tag{2.2}$$

3. Considérons l'opérateur auto-adjoint sur les p-formes défini par le laplacien de G. de Rham $\Delta = d\delta + \delta d$ [3]. A cet opérateur correspondent deux solutions élémentaires locales bien déterminées $G^{(p)+}(x, x')$ et $G^{(p)-}(x, x')$ (solutions élémentaires au sens de Schwartz) dont les supports sont dans les deux demi-conoïdes orientés respectivement vers le futur et le passé et qui vérifient :

$$\nabla' G^{(p)\pm} = D^{(p)} \qquad (\Delta' = d'\delta' + \delta' d'), \tag{3.1}$$

$G^{(p)+}$ et $G^{(p)-}$ présentent tensoriellement le caractère de bi-p-formes. Une solution-distribution de l'équation homogène correspondante dont le support est dans un demi-conoïde est nécessairement nulle (« théorème d'unicité ») [4].

Δ' et δ' d'une part, Δ' et d d'autre part, commutant, on a

$$\Delta'\delta' G^{(p)\pm} = \delta' D^{(p)}, \qquad \Delta' d G^{(p-1)\pm} = d D^{(p-1)}.$$

De (2.2), on déduit

$$\Delta'(\delta' G^{(p)\pm} - d G^{(p-1)\pm}) = 0,$$

ce qui entraîne en vertu du théorème d'unicité

$$\delta' G^{(p)\pm} = d G^{(p-1)\pm}. \tag{3.2}$$

Nous appellerons *propagateur antisymétrique d'ordre p* la différence $G^{(p)} = G^{(p)+} - G^{(p)-}$; $G^{(p)}$ est solution de l'équation homogène $\Delta' G^{(p)} = 0$ et, Δ étant autoadjoint, est *antisymétrique* en x et x'. De plus

$$\delta' G^{(p)} = d G^{(p-1)}. \tag{3.3}$$

4. Dans l'espace-temps V_4 de la Relativité générale, considérons un champ électromagnétique F satisfaisant aux équations de Maxwell du vide :

$$dF = 0, \qquad \delta F = 0. \tag{4.1}$$

Nous supposons que F est une 2-forme à valeurs dans un espace vectoriel M d'opérateurs de l'espace de Hilbert complexe. La forme des relations de commutation en Relativité restreinte, nous conduit à adopter comme relations en Relativité générale

$$\boxed{[F(x), F(x')] = \left(\frac{h}{i}\right) dd' G^{(1)}.} \tag{4.2}$$

Comme $d^2 = 0$, le second membre de (4.2) satisfait quel que soit $G^{(1)}$

au premier groupe des équations de Maxwell. D'autre part, $G^{(1)}$ étant le propagateur d'ordre 1, il résulte de (3.3) :

$$dd' G^{(1)} = d\delta G^{(2)} = \Delta G^{(2)} - \delta d G^{(2)} = - \delta d G^{(2)}$$

et comme $\delta^2 = 0$, le second groupe est aussi vérifié. En Relativité restreinte $G^{(1)}_{\alpha\lambda'} = t_{\alpha\lambda'}$, D (x, x') où D est le propagateur de Jordan-Pauli.

Ainsi (4.2) fournit une relation rigoureusement compatible avec les équations de champ en Relativité générale et se réduisant en Relativité restreinte à la relation classique. Nous montrerons comment ces considérations peuvent être adaptées au champ de gravitation.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) Le bitenseur du paragraphe 1 est dû à B. De Witt (B. DE WITT et R. BREHME, *Public. of Physics*, 3, The Univ. of North Carolina, mai 1959). Dans cet intéressant travail, les propagateurs d'ordre 0 et 1 apparaissent en liaison avec un problème physique différent. Les résultats essentiels de la présente Note ont été communiqués au *Séminaire de Physique théorique de Zurich* (mai 1959) et au *Colloque international de Royaumont* (juin 1959).

(2) ∇ est l'opérateur de dérivation covariante.

(3) *Voir*, par exemple : LICHNÉROWICZ, *Théorie globale des connexions*, Cremonese, Rome, 1955, p. 182 et suiv., et pour la quantification, *Annali di Matematica*, 1959 (sous presse).

(4) L'existence et les propriétés des solutions élémentaires précédentes ainsi que le « théorème d'unicité » peuvent être obtenus d'une manière simple par les méthodes de Mme Fourès (*Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1566) et *Colloque international C. N. R. S. sur les équations aux dérivées partielles*, Nancy, 1956).

DIÉLECTRIQUES. — *Propriétés diélectriques d'un monocristal de sulfate de glycocolle partiellement deutéré.* Note (*) de M. **Jean Chapelle** et Mlle **Lucienne Taurel**, transmise par M. Louis Néel.

La deutération du sulfate de glycocolle s'obtient très facilement par dissolution, puis cristallisation dans l'eau lourde.

L'étude du spectre Raman d'un monocristal nous a permis de constater que la deutération porte sur tous les atomes d'hydrogène des groupe-

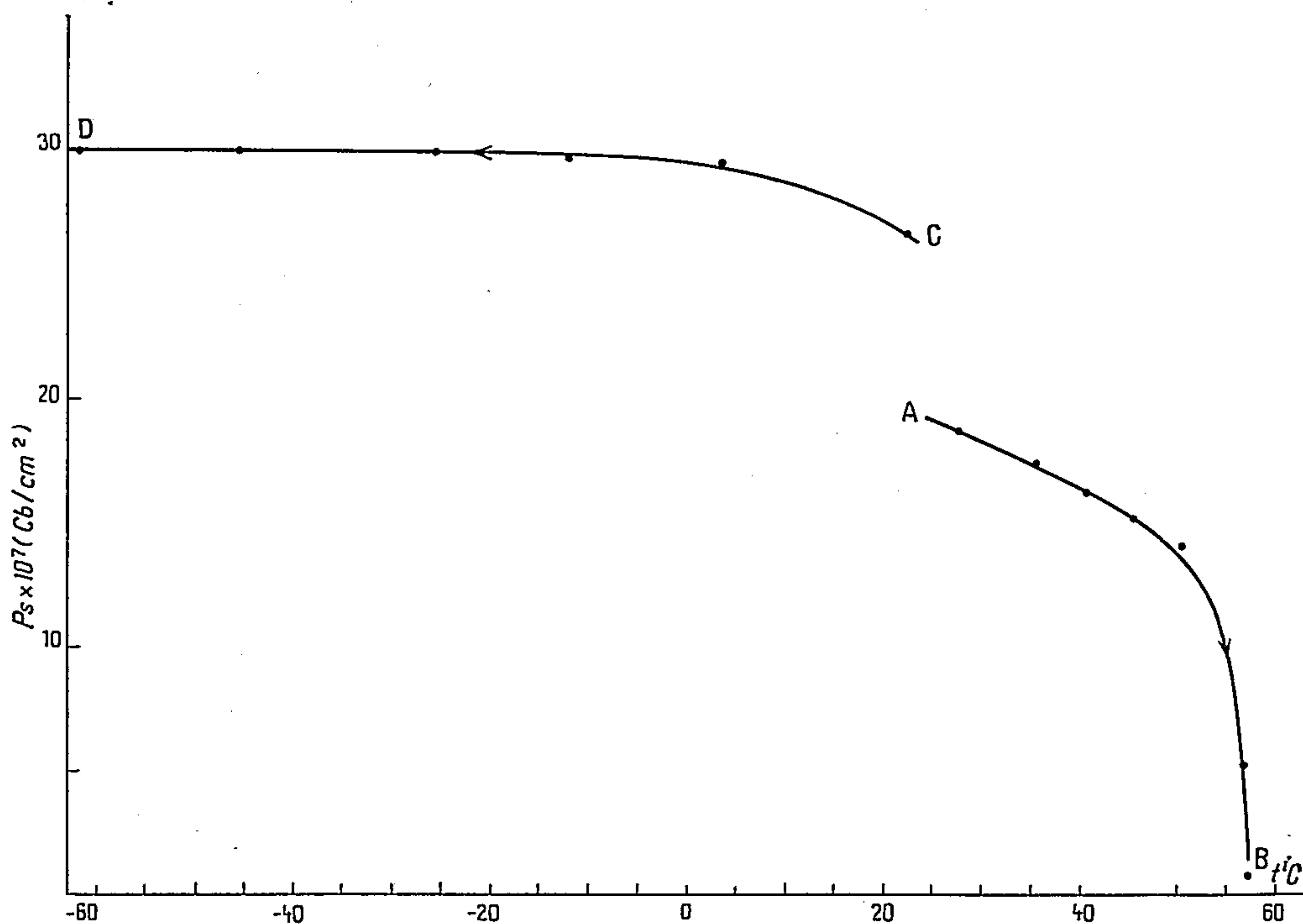


Fig. 1. — Polarisation spontanée du sulfate de glycocolle.

ments NH_3; cependant, le composé que nous avons obtenu contient environ 15 % de sulfate de glycocolle non deutéré, sans doute parce qu'il ne nous a pas été possible de réaliser plusieurs cristallisations successives.

Un tel cristal possède un point de transition à 57°,9. Au-dessus de cette température, la constante diélectrique suivant l'axe binaire est fournie, pour une fréquence de 1 kc, par une expression du type

$$\varepsilon = \frac{C}{t - 57^\circ,9}, \qquad \text{avec} \quad C = 2\,900^\circ\,C.$$

La valeur de C se trouve comprise entre les limites extrêmes qu'on obtient pour le composé hydrogéné (1).

Au-dessous de 57°,9, ce cristal est ferroélectrique. L'étude des cycles

d'hystérésis, par la méthode de Sawyer et Tower, fournit une polarisation limite de 30.10^{-7} Cb/cm^2, soit sensiblement la valeur que fournit le composé hydrogéné.

Cette valeur n'est atteinte que lorsque le cristal a été chauffé d'au moins 10° au-dessus du point de transition. Dans le cas contraire, la polarisation n'est pas totale; c'est ce que montre la figure 1 : la branche AB est relative à la polarisation spontanée d'un cristal au cours d'un premier chauffage; la branche CD représente les résultats obtenus à basse température, après que le cristal a été chauffé à 70° C et est revenu à la température ordinaire.

Au voisinage du point de transition, le carré de la polarisation spontanée P_0 n'est linéaire que dans un intervalle de température de 5 à 6°. Nous avons obtenu

$$P_0^2 = 5,6.10^6 (57^\circ,9 - t) \quad \text{é. s. C. G. S.}$$

alors que pour le composé hydrogéné on a ([1]).

$$P_0^2 = 3,02.10^6 (50^\circ - t).$$

Tous ces résultats sont en accord avec l'hypothèse de Mathias ([2]) selon laquelle la ferroélectricité du sulfate de glycocolle est due à deux positions, symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan de symétrie, que peuvent prendre les atomes d'hydrogène de l'un des ions glycine.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

([1]) J. Chapelle et L. Taurel, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 378.

([2]) Mathias, Miller et Remeika, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 849.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

MAGNÉTISME. — *Structure magnétique de l'alliage* $MnAu_2$. Note (*) de MM. **André Herpin**, **Pierre Mériel** et **Jacques Villain**, transmise par M. Francis Perrin.

Une étude faite par diffraction des neutrons a permis de déterminer la structure magnétique de $MnAu_2$: tous les moments magnétiques des atomes d'un même plan perpendiculaire à l'axe quaternaire sont parallèles et dans ce plan, les moments magnétiques des atomes de deux plans voisins font entre eux un angle de 102°. Cette structure antiferromagnétique hélicoïdale peut être prévue théoriquement.

La structure cristalline de $MnAu_2$ a été déterminée antérieurement ([1]), ([2]). Elle est représentée sur la figure 2. La figure 1 *a* représente le spectre de

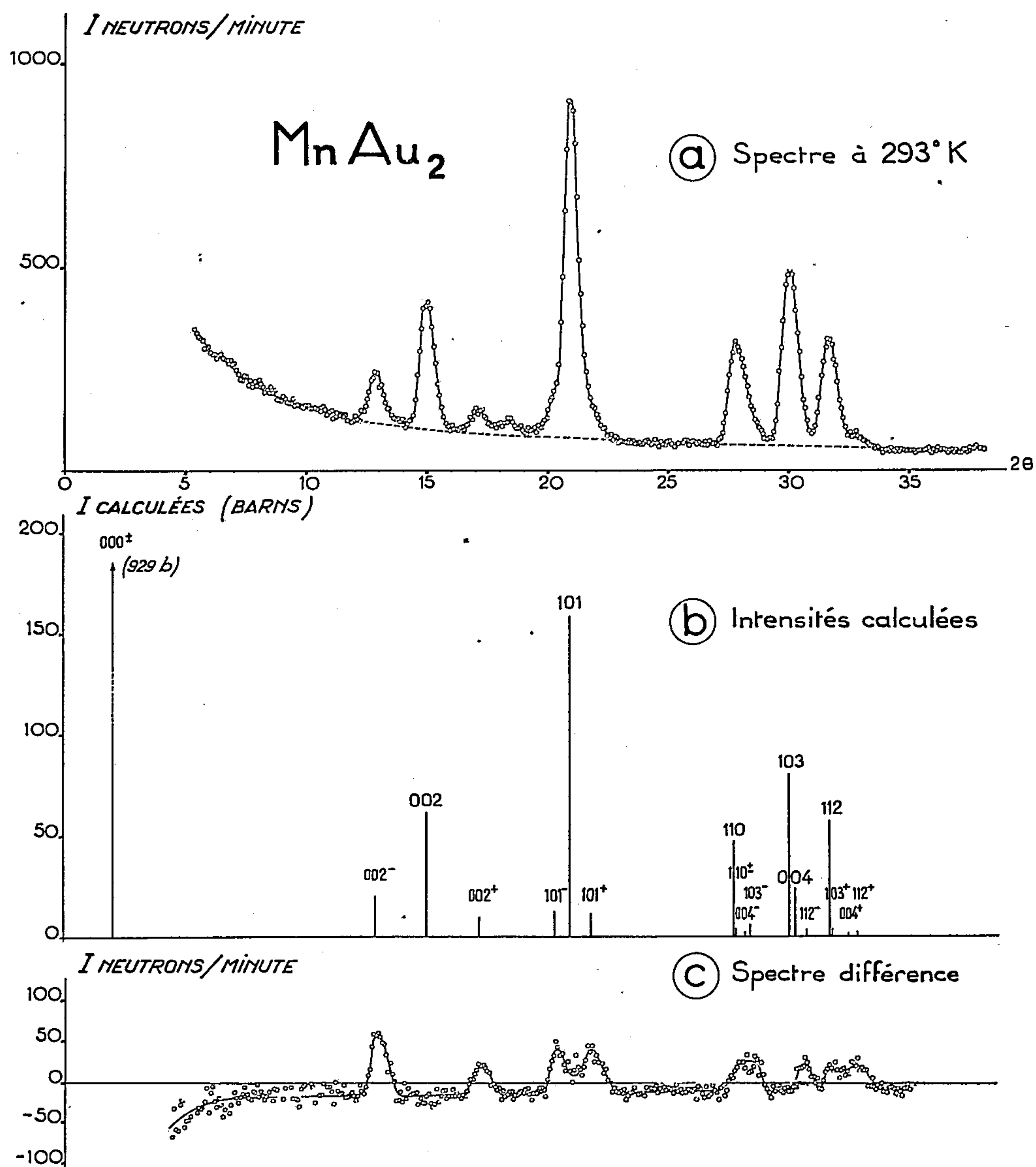


Fig. 1.

diffraction de neutrons d'un échantillon de $MnAu_2$ à la température de 20° C. Sur ce spectre, certaines raies sont d'origine nucléaire, d'autres d'origine magnétique qui disparaissent au-dessus du point de Néel [90° C ([3])]. On peut n'obtenir que les raies magnétiques par différence entre un spectre réalisé à 20° C et un autre à 150° C (*fig.* 1 *c*).

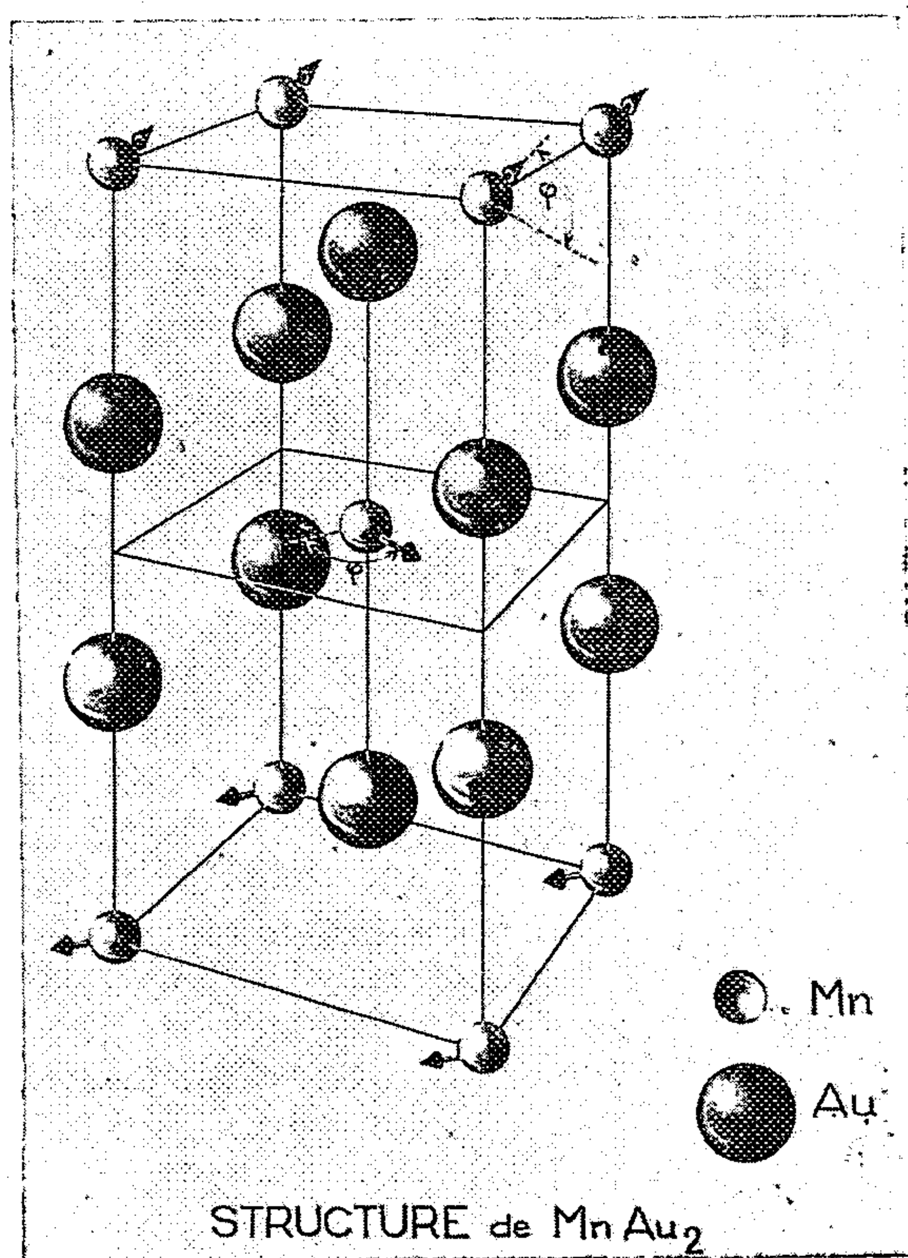


Fig. 2.

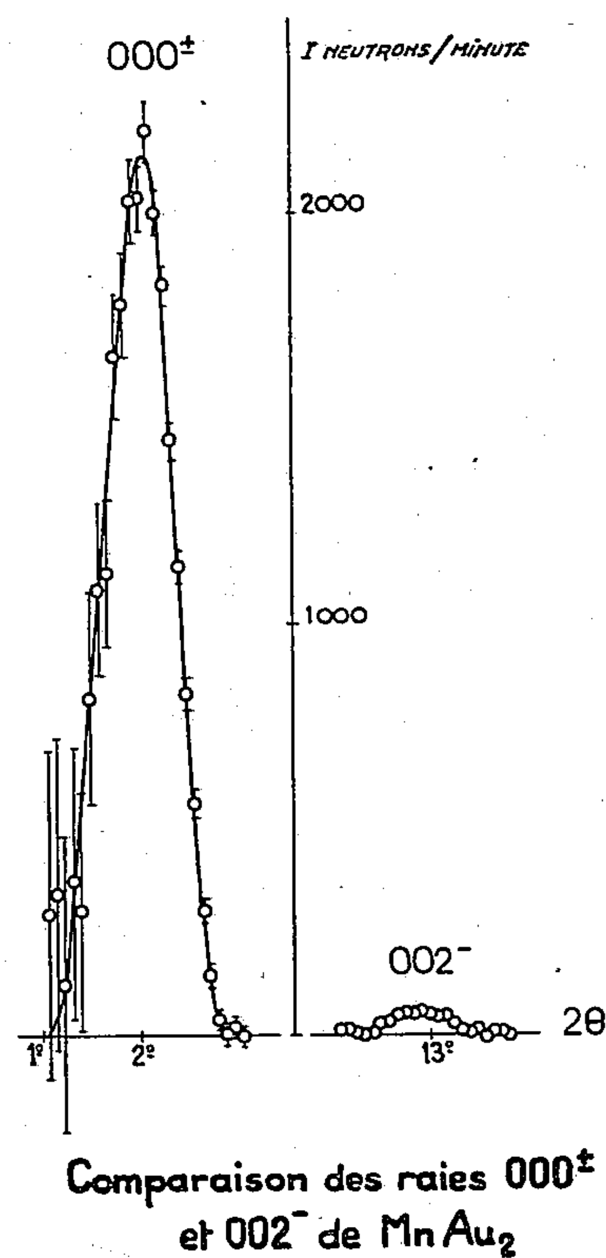


Fig. 3.

Les atomes de Mn sont répartis en feuillets équidistants perpendiculaires à l'axe *c*; si les interactions sont ferromagnétiques entre atomes d'un même feuillet, antiferromagnétiques entre atomes appartenant à des feuillets différents, les équations de champ moléculaire peuvent conduire ([4]) à la solution *antiferromagnétique hélicoïdale :* les moments magnétiques des atomes d'un même feuillet sont parallèles et dans le plan du feuillet, les moments magnétiques des atomes de deux feuillets successifs forment un angle constant φ (*fig.* 2). Si α représente l'intégrale d'échange entre atomes de deux feuillets voisins, et β celle entre atomes de deux feuillets distants de *c*,

$$\cos\varphi = -\frac{\alpha}{4\beta}.$$

Dans le cas d'une telle structure, les points de l'espace réciproque auxquels

correspondent les réflexions magnétiques sont

$$\vec{R} = \vec{\tau} \pm \vec{k},$$

où $\vec{\tau}$ est un vecteur du réseau réciproque et $\vec{k}$ un vecteur parallèle à l'axe c tel que $\pi ck = \varphi$. Les premières raies, facilement indexables conduisent à prendre $\varphi = 102^\circ$. Les différentes raies magnétiques doivent alors apparaître aux positions indiquées en tirets sur la figure 1 *b*, les deux satellites de la raie *hkl* étant notés hkl^+ et hkl^-.

En outre, il doit apparaître une raie $000^\pm$ à un angle $2\theta = 2^\circ 6'$. Cette raie, très proche du faisceau direct, a été recherchée avec une collimation plus fine par un spectre différence. La figure 3 représente le résultat de cette expérience. Le tableau I donne les intensités magnétiques calculées et observées en valeur absolue, en prenant comme moment magnétique de l'atome de Mn 3,04 μ_B [contre 2,88 μ_B mesuré par Meyer et Taglang (3)] et comme facteur de forme magnétique celui de Mn^{++}. Le fait que le rapport entre les valeurs théoriques et expérimentales décroisse quand l'angle de diffusion augmente indique que le facteur de forme magnétique de l'atome de Mn dans $MnAu_2$ décroît moins vite que celui de Mn^{++}.

Tableau I.

$hkl^\pm$.	I_{calc} (barns).		I_{obs} (barns).	$\frac{I_{calc}}{I_{obs}}$
$000^\pm$	929		936	0,99
002^-	20,4		19,9	1,03
002^+	9,7		10,3	0,94
101^-	12,9	24,3	34,1	0,71
101^+	11,4			
$110^\pm$	4,0			
004^-	2,0	11,7	14,6	0,80
103^-	5,7			
112^-	3,2		7,7	0,42
103^+	3,7			
004^+	1,1	7,3	16,4	0,45
112^+	2,5			

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) P. Michel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2632.

(2) A. Herpin, P. Mériel et A. J. P. Meyer, *Comptes rendus*, 246, 1956, p. 3170.

(3) A. J. P. Meyer et P. Taglang, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 457.

(4) J. Villain, *J. Phys. Chem. Solids* (sous presse); Yashimori, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 807.

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques d'un monocristal de magnétoplombite.* Note de M. **Gérard Villers**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une Note antérieure (¹) relative à l'énergie magnétocristalline d'un monocristal de magnétoplombite, nous avions interprété le minimum de σ observé suivant une direction à 65° de l'axe sénaire, pour un champ extérieur de l'ordre de 20 000 Oe, par la considération de plans réticulaires de densité maximale. En fait, suivant une observation de L. Néel, l'existence d'un tel minimum est la conséquence directe d'une énergie cristalline de la forme $F_K = K_1 \sin^2 \theta$ et la valeur particulière de cet angle est une coïncidence fortuite.

Nous avions donné également les courbes d'aimantation relatives à des axes de facile et difficile aimantation et suivant des directions faisant des angles de $\pi/6$, $\pi/4$ et $\pi/3$ avec l'axe sénaire. A partir des énergies d'aimantation correspondantes nous avions alors calculé les valeurs de K_1, K_2, K_3 et K_4. Les résultats ne concordent pas avec ceux de Pauthenet et Rimet (²). La méthode de calcul que nous avons utilisée est, en réalité, critiquable; en effet, l'incertitude sur la détermination de F_K, pour les directions intermédiaires, du fait surtout de la difficulté d'extrapolation des courbes, est trop grande pour permettre d'obtenir les coefficients K avec une précision satisfaisante.

Par ailleurs, l'allure rectiligne de la courbe d'aimantation correspondant à $\theta = \pi/2$ suffit à indiquer que les coefficients K_2, K_3, K_4 sont négligeables vis-à-vis de K_1 (²), (³).

En utilisant la méthode préconisée par Sucksmith et Thompson (³) nous avons trouvé, à la température ordinaire, $K_1 = 2{,}5 . 10^6$, K_2 étant de l'ordre du centième de K_1. La variation de K_1 en fonction de la température, entre 77 et 290° K, est indiquée dans le tableau ci-dessous, K_2 restant faible devant K_1, en accord avec les résultats cités (²).

T°K.	$K_1 . 10^{-6}$.	T°K.	$T_1 . 10^{-6}$.	T°K.	$T_1 . 10^{-6}$.
293........	2,5	220........	2,8	140........	3,1
260........	2,6	193........	2,9	100........	3,2
240........	2,7	160........	3,0	77........	3,3

(¹) G. Villers, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2973.
(²) R. Pauthenet et G. Rimet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 656.
(³) W. Sucksmith et J. E. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, 225, 1954, p. 362.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du corps solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Une représentation mathématique simple de l'influence de la fréquence sur l'indice de réfraction complexe des métaux; application à la transparence des métaux alcalins pour le rayonnement ultraviolet.* Note (*) de M. **Marcel Gourceaux**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Unités employées : système mixte u. é. m.-u. é. s. ($c = 3.10^{10}$).

Dans une précédente Note ([1]) consacrée à la discussion de l'influence de la fréquence dans le problème de la recherche de l'épaisseur optimale d'absorption pour une couche mince métallique, j'ai eu l'occasion de traduire l'inertie des électrons de conduction (qui se manifeste lorsque la fréquence devient suffisamment élevée) par l'introduction de l'angle φ égal au retard du courant sur le champ sinusoïdal uniforme appliqué.

Dans l'équation de Maxwell :

$$c \operatorname{rot} \mathrm{H} = (4\pi\gamma + j\varepsilon\omega)\mathrm{E},$$

on est ainsi amené à poser $\varepsilon = 1$ (métal) et

$$\gamma = \mathrm{A}\, e^{-j\varphi} = \mathrm{A}(\cos\varphi - j\sin\varphi).$$

A partir de la fréquence N_0 où il cesse d'être négligeable, l'angle φ est évidemment une fonction croissante de la fréquence. Rappelons que N_0 est plus faible pour un métal réparti en couche mince d'une épaisseur suffisante pour ne pas être lacunaire; ce point a été développé dans la précédente Note déjà rappelée.

Dans cette Note, nous ne considérons que des couches métalliques d'une épaisseur telle que leurs caractéristiques (ε et γ) soient les mêmes que pour l'état massif. Introduisons l'indice de réfraction complexe $n - jk$ donné par

$$(n - jk)^2 = \left(1 - \frac{4\pi \mathrm{A} \sin\varphi}{\omega}\right) - j\,\frac{4\pi \mathrm{A}\cos\varphi}{\omega}.$$

Étudions ses variations lorsque φ croît à partir de zéro, c'est-à-dire lorsque N croît à partir de N_0.

Pour $\varphi = 0$, on a

$$(n - jk)^2 = 1 - j\,\frac{4\pi\mathrm{A}}{\omega}.$$

On peut alors négliger 1 et poser $n \simeq k$, approximation classique pour les métaux aux hyperfréquences de la Radioélectricité.

Quand $\varphi = \pi/2$, on a

$$(n - jk)^2 = 1 - \frac{4\pi\mathrm{A}}{\omega} < 0,$$

ce qui conduit à un indice imaginaire pur, donc au phénomène de réflexion totale. Autrement dit, quand φ croît de 0 à $\pi/2$, le taux de réflexion va en augmentant jusqu'à une valeur maximale de 100 %.

Quand φ dépasse $\pi/2$, le rapport $|n/k|$ croît à partir de zéro, atteint et dépasse la valeur 1. Pour $\varphi = 3\pi/2$, on parvient à

$$(n - jk)^2 = 1 + \frac{4\pi A}{\omega},$$

ce qui correspond à un indice de réfraction réel, donc à un coefficient d'extinction nul, autrement dit à la transparence.

En résumé, avec un métal pour lequel on puisse pousser aussi loin le calcul, on note trois étapes principales :

1° l'approximation classique $n \simeq k (\varphi = 0)$;

2° le retour à $|n| = |k|$;

3° la zone spectrale de transparence, dont le maximum correspond à $\varphi = 3\pi/2$.

Les métaux alcalins illustrent convenablement cette conception. Dans l'attente [2] d'une documentation expérimentale suffisante relative au sodium et au potassium (métaux présentant l'inconvénient d'avoir leur maximum de transparence dans l'ultraviolet lointain : 1600 à 2 000 Å pour Na; 2 300 à 2 800 Å pour K), nous étudierons, en fonction de la fréquence, la croissance de φ et la décroissante de A à l'aide de données expérimentales concernant le césium et le rubidium [3].

Césium.

λ (Å)	5 780.	4 358.	3 650.	2 536.
φ (degrés)	106	111	118	146
Nombres proportionnels à A^2	15,4	6,1	3,46	1,56

Rubidium.

λ (Å)	3 650.	3 341.	3 022.	2536.
φ (degrés)	100	107	121	207
Nombres proportionnels à A^2	4,59	1,98	1,15	0,22

Il a été donné du phénomène étudié une théorie restée pratiquement classique [4] selon laquelle, aux fréquences optiques, le carré de l'indice de réfraction complexe serait un nombre réel, passant du négatif au positif pour une certaine fréquence critique, de sorte que le métal passerait brusquement, pour une variation faible de la fréquence autour de cette fréquence critique, du régime de la réflexion totale au régime de la transparence. L'expérience ne confirme nullement ce caractère « abrupt » et la description mathématique, donnée dans la présente Note, fait ressortir nettement l'aspect progressif de l'établissement du régime de transparence, notamment grâce à l'intervention de l'angle φ, dont la signification physique est particulièrement simple.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) M. Gourceaux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2461.

(2) Mme S. Robin et S. Robin, *J. Phys. Rad.*, 19, n° 11, 1958, p. 913.

(3) H. E. Ives et H. B. Briggs, *J. Opt. Soc. Amer.*, 27, 1937, p. 395.

(4) C. Zener, *Nature*, 132, 1933, p. 968.

ÉLECTRONIQUE. — *Stabilisation du champ magnétique d'un électroaimant.* Note (*) de MM. **Rudolf Becherer** et **Richard Reimann**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons stabilisé le champ magnétique d'un électroaimant alimenté par une dynamo à courant continu sous 7 A. Une stabilisation grossière est assurée en régulant le courant d'excitation de la dynamo. A la sortie de la dynamo les fluctuations résiduelles sont de 0,1 % pour les fluctuations lentes et de 2,5 % pour les fluctuations rapides. Nous avons éliminé

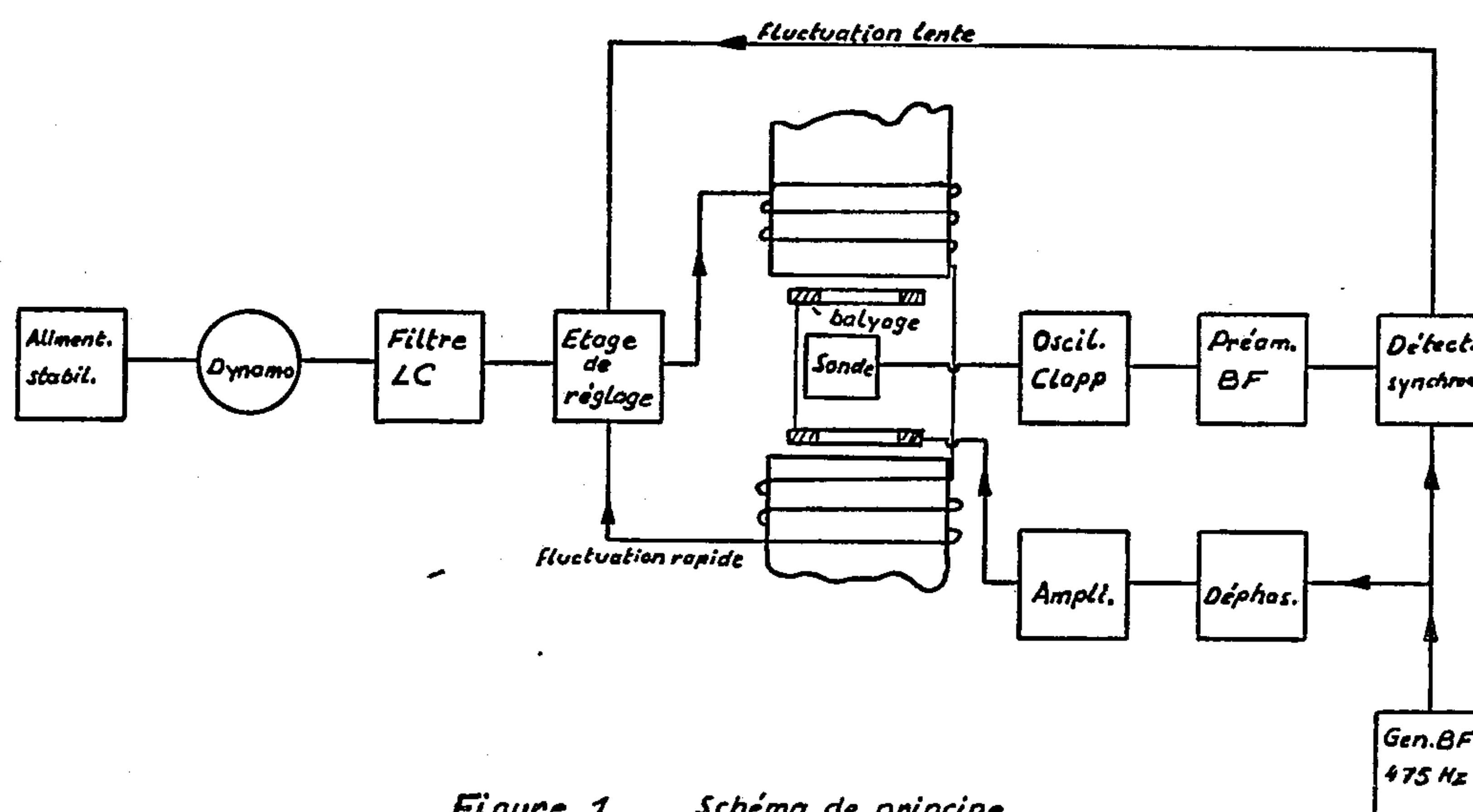


Figure 1 — *Schéma de principe*

ces résidus par le montage représenté sur la figure 1. Les fluctuations rapides sont supprimées d'abord par un filtre LC, puis par un étage de réglage avec une boucle de contre-réaction. Les fluctuations lentes qui provoquent une variation du champ magnétique sont décelées par la résonance magnétique des protons et ramenées sur le même étage de réglage.

1. *Élimination des fluctuations rapides.* — Le système à contre-réaction (*fig.* 2) comprend un étage de réglage à transistors parcouru par le courant d'alimentation et un réseau de contre-réaction, qui ramène à l'entrée de l'étage de réglage le signal d'erreur prélevé aux bornes de l'électroaimant. La fréquence de coupure de ce réseau est environ 5 Hz. La valeur de référence est I_0, qui est ajustable par le potentiomètre P_0. L'analyse du circuit équivalent représenté sur la figure 3, donne l'amplification de la boucle de contre-réaction : $f = bp = 300$, où $b = 3.10^4$ = gain de courant des trois transistors; $p = R_2/(\overline{R}_1 + R_e) = 10^{-2}$ = facteur d'atténuation de dI;

$R_2 = 18\,\Omega$; $\overline{R}_1 = 2\,K\,\Omega$; $R_e = 13\,\Omega$; une perturbation dV aux bornes de l'alimentation entraîne une variation du courant circulant dans l'aimant, égale à

$$dI = \frac{1}{1+bp}\left[\frac{aV}{R_d + R_2} - \frac{V_0\,dR_2}{(R_2+R_d)^2}\right]$$

(on négligera ici les dérives de la résistance dR_2, puisqu'on s'intéresse aux variations rapides).

On mesure à la sortie du filtre un $dV = 60$ mV; on peut alors calculer les fluctuations rapides résiduelles de la tension avec stabilisation. $dV_{calc} = (1/f)\,dV = 200\,\mu V$. La valeur calculée correspond bien à la valeur mesurée ($dV_{mes} = 300\,\mu V$).

2. *Élimination des fluctuations lentes.* — Les fréquences plus basses

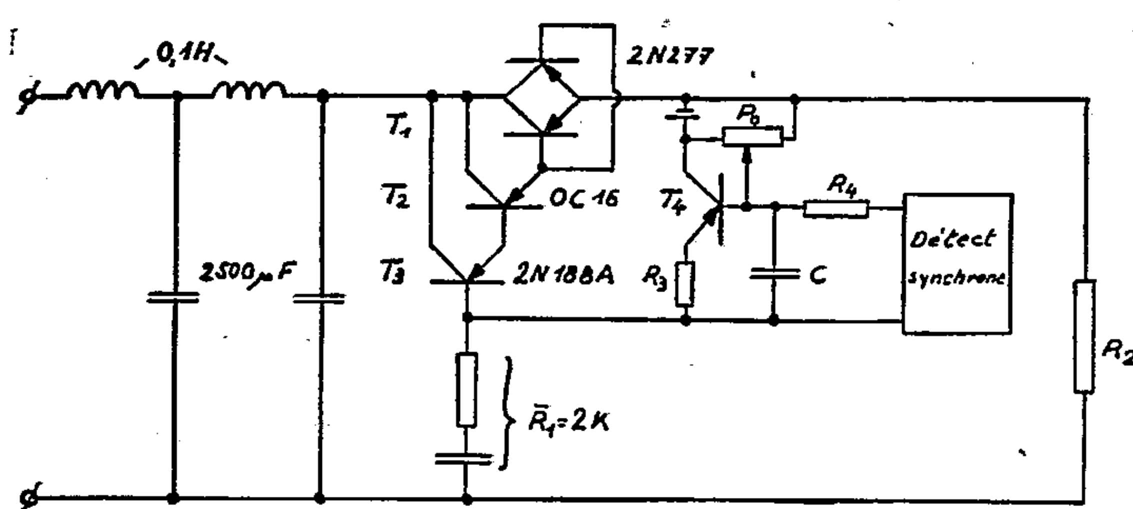


Figure 2
Schéma du système de réglage

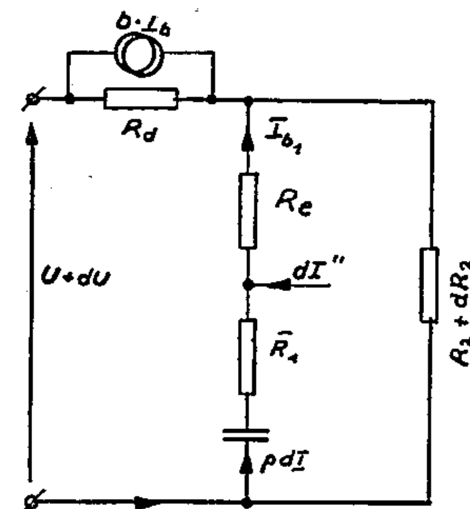


Figure 3
Schéma équivalent à la figure 2

que 5 Hz ainsi que les dérives provoquées par exemple par les variations de température dans le fer de l'électroaimant et dans les transistors, sont compensées en mettant en jeu la résonance magnétique des protons dans un montage dérivé de celui que nous avons utilisé pour la stabilisation d'un courant continu par la résonance électronique paramagnétique ([1]). Ce montage comporte alors un oscillateur Clapp, stabilisé par un quartz, avec une sonde contenant le circuit oscillant et une solution aqueuse de nitrate ferrique, un préamplificateur, un détecteur synchrone et un dispositif de balayage de champ magnétique.

Une concentration de la solution aqueuse du nitrate ferrique de $2m$ fournit des temps de relaxation T_1 et T_2 courts et empêche le signal de résonance de présenter des « wiggles ». Toutefois le rapport signal sur bruit de fond est insuffisant et il est nécessaire d'incorporer dans le montage du détecteur synchrone un filtre sélectif pour obtenir une bonne qualité du signal d'erreur. Ce filtre accordé sur la fréquence de balayage de 475 Hz supprime en même temps le ronflement ainsi que les oscillations parasites.

Pour les fluctuations lentes, on peut réduire le schéma 2 à la forme 3. Le détecteur synchrone donne une tension d'erreur $dV = f(dI)$; $dV = -D\,dI$;

$D = 3.10^3$ V/A; l'amplification de la boucle de contre-réaction a pour valeur, $f = (bb_4 D/Z) = 1500$, où $b = 3.10^4$, gain de courant des trois transistors, T_1, T_2, T_3; $b_4 = 1$, gain de courant de T_4 (collecteur à la masse); $Z = 65$ kΩ, impédance d'entrée de T_4. Une perturbation dV aux bornes de l'alimentation et une variation de l'impédance de l'aimant, entraîne une variation du courant circulant dans l'aimant, égale à

$$dI = \frac{1}{1 + \frac{bb_4 D}{Z}} \left[\frac{dV}{R_2 + R_d} - \frac{V_0 \, dR_2}{(R_d + R_2)^2} \right].$$

La variation du courant circulant dans l'aimant est environ de $\pm 0,1$ à 7 A en l'absence de stabilisation. Par suite, la fluctuation lente résiduelle vaut

$$dI = \frac{dI}{f} = 4,6.10^{-6} = 46 \, \mu A,$$

vis-à-vis du courant d'utilisation (7 A) on a une stabilité de $6,5.10^{-6}$. Le résultat calculé correspond bien à la valeur mesurée.

L'oscillateur Clapp, stabilisé par un quartz fonctionne à la fréquence de 29,8 MHz. Le champ magnétique qui correspond à cette valeur est 7 000 gauss. Pour évaluer la stabilité du champ magnétique nous avons mesuré le déplacement d'une raie de résonance d'une solution de fluorure de potassium et de l'acide fluorhydrique sur l'écran d'un oscilloscope. La stabilité ainsi déterminée s'élève à 5.10^{-6} pendant la durée de 1 h. La grandeur de référence de notre système de réglage est la fréquence de l'autodyne dont la stabilité atteint une valeur de 4.10^{-7} pendant 1 h.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) R. Reimann, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 517.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne, B. P. nº 9, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

OPTIQUE. — *Variations des propriétés optiques d'une couche mince d'or lorsqu'on l'étudie d'abord sous vide, puis sous la pression atmosphérique.* Note (*) de M. **Roger Philip**, présentée par M. Albert Pérard.

Étude des variations, en fonction de l'épaisseur, des propriétés optiques de couches minces d'or sous le vide qui a servi à obtenir ces dernières. Cette étude est ensuite reprise pour les mêmes couches lorsqu'elles ont été exposées une vingtaine d'heures à l'air. Comparaison des résultats obtenus.

Nous nous sommes proposé dans le présent travail d'étudier les effets possibles d'une action mécanique de l'air sur les couches minces. Nous avons utilisé l'or de préférence à tout autre métal parce qu'il est facile à vaporiser et plus résistant que la plupart des autres corps à l'action chimique de l'air qu'il faut ici éviter.

Les couches utilisées sont déposées sur un support en quartz sous un vide de 8.10^{-5} mm Hg et à la vitesse de formation de 2,5 mμ à la minute. La distance du creuset au support des couches est de 35 cm. Celles-ci sont d'abord étudiées sous le vide même qui a servi à les obtenir.

L'appareillage employé sera décrit en détail ultérieurement. Les mesures photoélectriques sont faites à l'aide d'une cellule à multiplicateurs d'électrons. On mesure ainsi sous vide, pour la radiation de longueur d'onde 4800 Å, le facteur de transmission T, les facteurs de réflexion côté air R et côté support R′ et la variation de phase $\Delta r'$ d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans le support en quartz sur l'or. La même étude est faite après avoir exposé les couches d'or à l'air pendant 24 h. L'ensemble de ces diverses mesures permet la détermination simultanée, par la méthode de Malé [1], des constantes optiques et de l'épaisseur réelle e_r des couches étudiées, d'abord sous vide, ensuite sous la pression atmosphérique. Les courbes ci-après résument les résultats obtenus.

Discussion. — 1° Le facteur de transmission T de ces couches ne paraît pas être modifié lorsqu'on expose le métal à l'air et cela quelle que soit l'épaisseur d'or utilisée.

2° Les facteurs de réflexion R (*fig.* 1) et R′ (*fig.* 2) sont au contraire sensibles à l'action de l'air : le facteur de réflexion R d'une couche d'or d'épaisseur massique e_m (déduite d'une pesée) supérieure à une dizaine de millimicrons est plus grand lorsque la couche reste sous vide que lorsqu'on l'expose à l'air. Cette action de l'air augmente lorsque l'épaisseur de la couche croît; elle est négligeable pour des couches d'épaisseurs inférieures à 8 ou 10 mμ. Les mêmes remarques sont valables pour le facteur de réflexion de la couche côté support où aucune modification ne paraît se produire pour le minimum de R′ qui se produit d'ailleurs pour une épaisseur inférieure à 4 mμ. Les courbes montrant les variations de R, R′

et T en fonction de l'épaisseur des couches ont par ailleurs la même allure générale, que ces couches soient étudiées sous vide ou à l'air ambiant.

3° La variation de phase $\Delta r'$ (*fig.* 3) mesurée comme il a déjà été maintes fois signalé, diminue elle aussi, lorsqu'on expose le métal à l'air, du moins

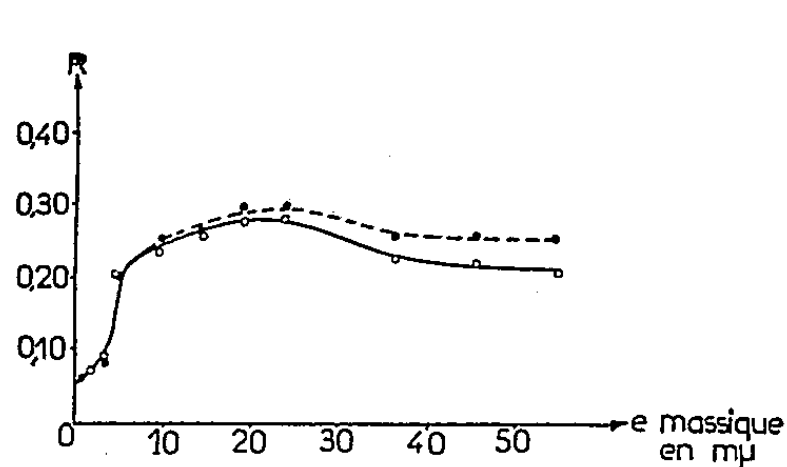


Fig. 1.

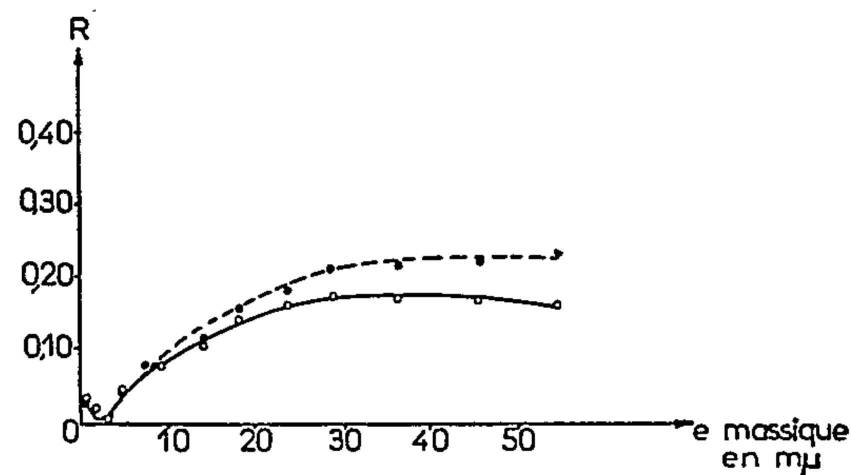


Fig. 2.

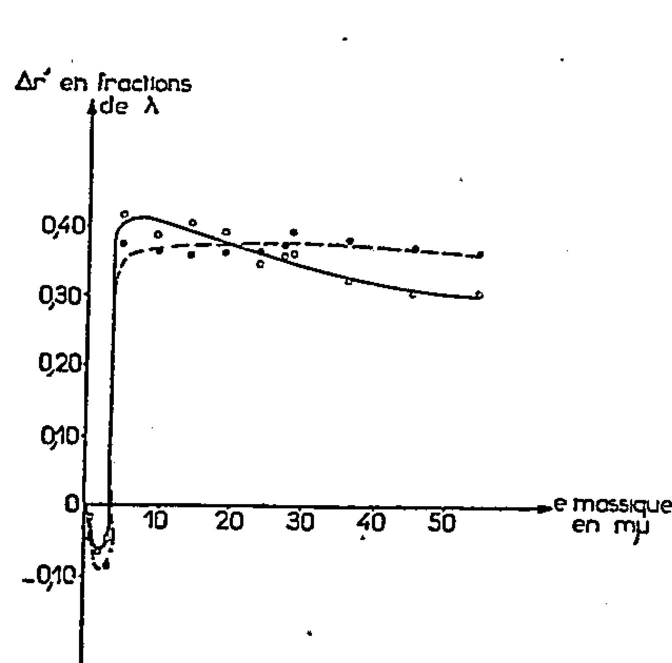


Fig. 3.

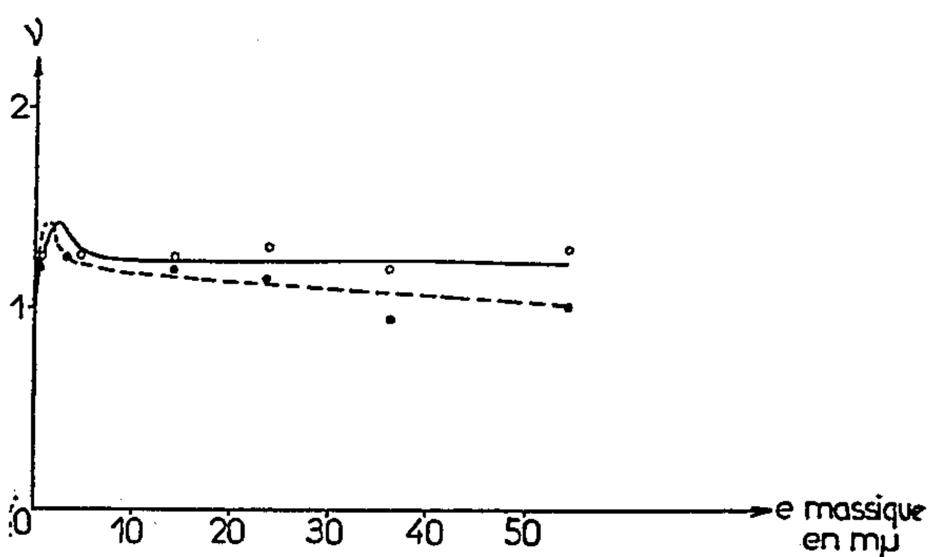


Fig. 4.

Nota. — Les courbes en trait plein sont relatives aux mesures faites à l'air. Les courbes en trait discontinu sont relatives aux mesures faites sous vide.

pour des couches d'épaisseurs supérieures à une vingtaine de millimicrons. Pour des épaisseurs inférieures, il semble que ce soit l'inverse qui se produise; de plus aucun saut de phase n'a pu être mis en évidence.

4° L'indice d'extinction $\varkappa$ de telles couches est le même que les mesures soient effectuées sous vide ou à l'air. Par contre, l'indice de réfraction ν (*fig.* 4) augmente lorsqu'après avoir étudié la couche sous vide on l'expose à l'air. Ici encore ces variations sont surtout sensibles pour des épaisseurs d'or supérieures à une dizaine de millimicrons.

Le tableau ci-après montre, qu'à la précision des mesures près, le coefficient de remplissage et l'épaisseur réelle de ces couches sont sensiblement les mêmes que la pression atmosphérique s'exerce ou non sur l'or. Il ne semble donc pas que l'action de l'air sur ces couches d'or puisse s'expliquer par une simple compression provoquant une diminution de leur épaisseur.

Couches sous vide.					Couches exposées à l'air.			
e_m (mμ).	e_r (mμ).	q.	ν.	$\varkappa$.	e_r (mμ).	q.	ν.	$\varkappa$.
0,5	12,5	0,04	1,20	0,25	9,6	0,05	1,25	0,35
3,2	19,2	0,17	1,25	0,50	18,3	0,17	1,15	0,55
4,7	28,4	0,17	1,25	1,20	26,4	0,18	1,25	1,25
14,2	42	0,34	1,20	1,25	43	0,33	1,25	1,20
23,7	57,5	0,41	1,15	1,30	63	0,38	1,30	1,25
36,3	87	0,42	0,95	1,10	85	0,43	1,20	1,10
54,5	108	0,51	1	1,20	106	0,51	1,30	1,10

On peut donc en conclure que l'action de l'air sur une couche mince modifie ses propriétés optiques à l'exception semble-t-il de son facteur de transmission T; l'indice d'extinction $\varkappa$ lui aussi ne paraît pas être beaucoup modifié. Cependant ces variations, qui augmentent avec l'épaisseur du métal, sont beaucoup moins importantes que celles observées en faisant varier la vitesse de formation des couches.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) D. MALÉ, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Relaxation dans un système à temps de corrélation long.* Note (*) de M. **Jacques-Michel Winter**, transmise par M. Francis Perrin.

La mesure des temps de relaxation des spins I dans les molécules à l'état liquide, a permis de vérifier quantitativement les théories de la relaxation en résonance magnétique et de mesurer l'intensité des couplages scalaires.

Dans un liquide, le mouvement de l'aimantation macroscopique M d'un ensemble de spins I dans un champ magnétique H_0 obéit, en général, aux équations de Bloch [1] qui sont caractérisées par les temps de relaxation T_1 et T_2. La théorie de ces temps de relaxation a été extensivement étudiée [2], [3], [4], [5] et comporte de très nombreuses vérifications expérimentales. L'objet du présent travail a été la vérification quantitative de ces théories par le choix de systèmes physiques permettant des mesures indépendantes des paramètres intervenant dans le calcul des temps de relaxation.

Tous les systèmes étudiés comportent deux mécanismes de relaxation des spins I (on suppose la relaxation quadrupolaire absente, ce qui est le cas pour $I = 1/2$).

a. Interaction dipôle-dipôle entre les spins. — Cette interaction est caractérisée par un mouvement tellement rapide qu'on se trouve dans le cas de rétrécissement extrême et que la contribution à T_1 et T_2 est la même.

b. Interaction du type scalaire avec un autre spin $S : J\,\vec{I}.\vec{S}$. — Nous supposons que cette interaction dépend du temps, avec un temps de corrélation τ.

Nous supposons aussi que la raie de résonance des spins I ne présente pas de structure ($\tau \ll 1/J$). Bien que l'intensité de cette interaction soit faible (de 5 à 1000 c/s) la longueur du temps de corrélation τ peut rendre ce mécanisme de relaxation aussi efficace que l'interaction dipôle-dipôle.

Le cas où la variation de cette interaction en fonction du temps est causée par l'échange chimique a déjà été étudié [5], [6]. Dans le cas présent, cette dépendance provient de la relaxation du spin S [7] due à l'interaction de son moment quadrupolaire avec le champ électrique de la molécule, de sorte que $\tau = (T_1)_s$, temps de relaxation T_1 des spins S.

Dans un tel système, les temps de relaxation des spins I sont donnés par [6]

$$\frac{1}{T_1} = DD + \frac{2}{3} J^2 S(S+1) \frac{\tau}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau^2}, \tag{1}$$

$$\frac{1}{T_2} = DD + \frac{1}{3} J^2 S(S+1) \left[\tau + \frac{\tau}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau^2}\right], \tag{2}$$

où DD est le terme de relaxation dipôle-dipôle, ω_I et ω_S sont les fréquences de Larmor des spins I et S.

1° MESURES DE T_1. CAS DE PBr_3. — On constate une variation considérable du T_1 du phosphore avec la fréquence de résonance.

	T_1 (s).
A 16 MHz	3,8
4 »	0,8
2 »	0,3

De cette variation, on déduit, d'après (1), $\tau = 0{,}32\ \mu s$, ce qui correspondrait à une raie de brome de 900 gauss de large et donc inobservable et à une valeur $J/2\pi = 690$ Hz.

On obtient ainsi une valeur calculée de $T_2 = 30$ ms, valeur qui a effectivement été trouvée par mesure directe.

2° COMBINAISON DE MESURES DE T_1 ET T_2. — Lorsqu'on n'observe pas de variations de T_1 avec la fréquence $(\tau^2 (\omega_I - \omega_S)^2 \ll 1)$ τ peut être mesuré directement à partir de la largeur de la raie de résonance des spins S.

a. Chloroforme $CHCl_3$. — On mesure $T_1 = 42$ s et $T_2 = 10$ s. La largeur de raie du chlore (spins S) est $(1/2\ \Delta H\ 1/2)_{Cl} = 22$ gauss, d'où $\tau = 17{,}4\ \mu s$.

Il en résulte $J/2\pi = 5{,}5$ Hz.

b. Trichlorure de phosphore PCl_3. — De même $T_1 = 4$ s, $T_2 = 9$ ms, $(1/2\ \Delta H\ 1/2)_{Cl} = 11{,}3$ gauss, d'où $\tau = 34\ \mu s$.

Il en résulte $J/2\pi = 112$ Hz.

On a ainsi une méthode générale de mesure des interactions scalaires avec des spins ayant des moments quadrupolaires interactions, dont la détermination directe (haute résolution par exemple) serait impossible.

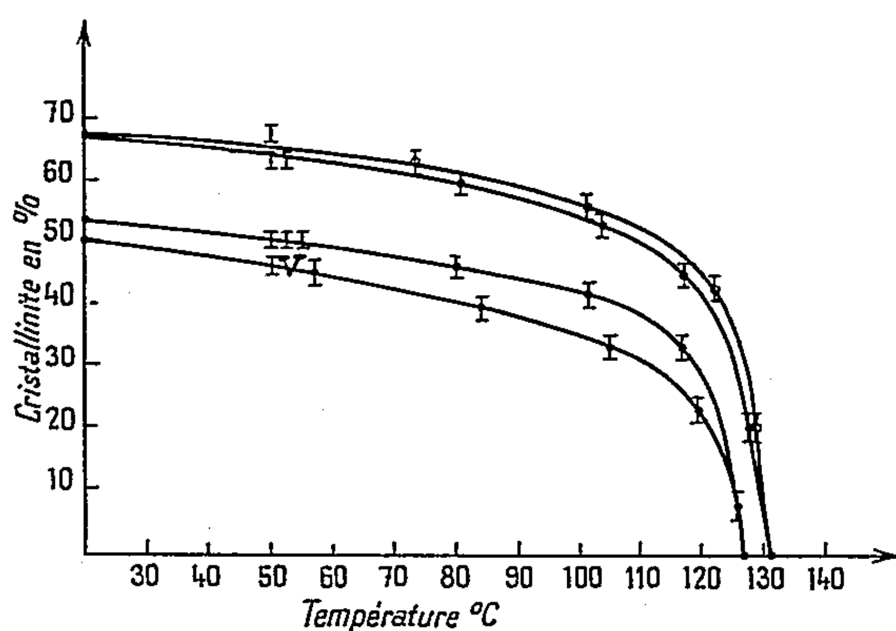
(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) F. BLOCH, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460.
(2) BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 679.
(3) R. K. WANGSNESS et F. BLOCH, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 728.
(4) R. KUBO et K. TOMITA, *J. Phys. Soc.* (Japan), 9, 1954, p. 888.
(5) I. SOLOMON, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 559.
(6) I. SOLOMON et N. BLOEMBERGEN, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 261.
(7) N. BLOEMBERGEN, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 572.

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude roentgenographique de l'action de la chaleur sur l'état structural d'un polyéthylène irradié sous vide par les rayons γ.* Note (*) de M. **Yves de Zarauz**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La structure d'un polyéthylène basse pression irradié sous vide par des rayons γ n'est pas modifiée jusqu'à 150 Mroentgens. Un chauffage ultérieur fait apparaître une diminution importante de cristallinité provenant de la destruction du « gel », dans le réseau cristallin du polymère, des effets induits par l'irradiation.

Dans le cadre d'une étude sur la relation entre les propriétés structurales d'un polyéthylène irradié et la modification de ses propriétés mécaniques et électriques, nous avons suivi, par diffraction des rayons X, l'influence



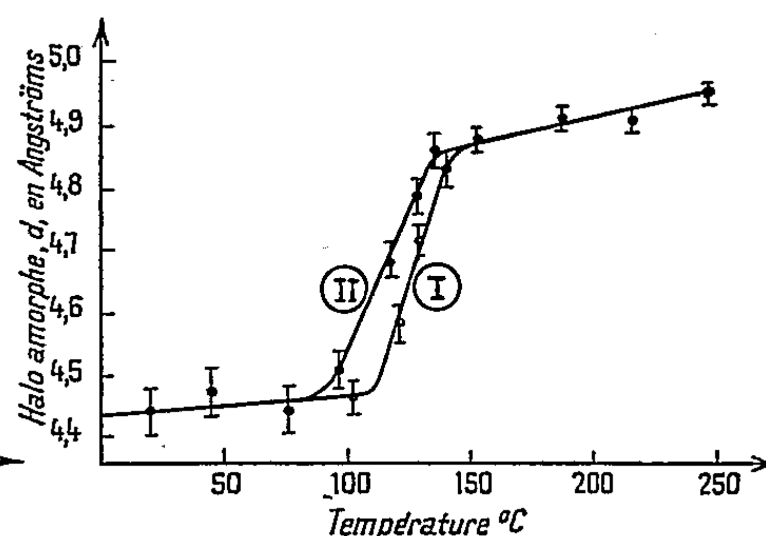


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Cristallinité, fonction de la température.
Courbe I : non irradié et irradié 50 Mroentgens non recuit.
» II : irradié 150 Mroentgens non recuit.
» III : irradié 50 Mroentgens après recuit à 250° C.
» IV : irradié 150 Mroentgens après recuit à 250° C.

Fig. 2. — Distance correspondant au halo amorphe, fonction de la température.
Courbe I : non irradié et irradié non recuit.
» II : irradié et recuit à 250° C.

de la température sur ce polyéthylène après irradiation aux rayons γ.

Nous avons utilisé un polyéthylène basse-pression, densité : 0,955, taux de cristallinité : 68 %, ne contenant aucun additif, plastifiant ou anti-oxydant. Un moulage en plaquettes de 1 mm d'épaisseur a été réalisé ne laissant ni tension mécanique ni orientation cristallographique préférentielle. Ce dernier point a été vérifié par le fait que les diagrammes X du matériau recuit et non recuit sont rigoureusement identiques.

Les plaquettes échantillon ont été dégazées à température ordinaire pendant 36 h sous un vide de 10^{-4} mm Hg. L'irradiation γ a ensuite été réalisée sous vide à 20° C dans un irradiateur au cobalt 60 de 450 C donnant

une intensité de 110 000 roentgens/h. Les doses ont été de 50, 100 et 150 millions de roentgens.

Les diagrammes X par transmission ont été obtenus au moyen de la caméra Legrand en rayonnement monochromatique; cette caméra permet d'examiner l'échantillon depuis la température ordinaire jusqu'à 300° sous un vide de 1 mm Hg. Les clichés sont pris, pour chaque température repérée à $\pm$ 1°,5 près, après 1 h d'équilibre à la température considérée; ils sont examinés ensuite au microdensitomètre Vassy.

On peut ainsi déterminer :

1° la cristallinité [obtenue par la méthode de Matthews et coll. ([2])] compte tenu de la variation de la position des raies, et du halo amorphe avec la température.

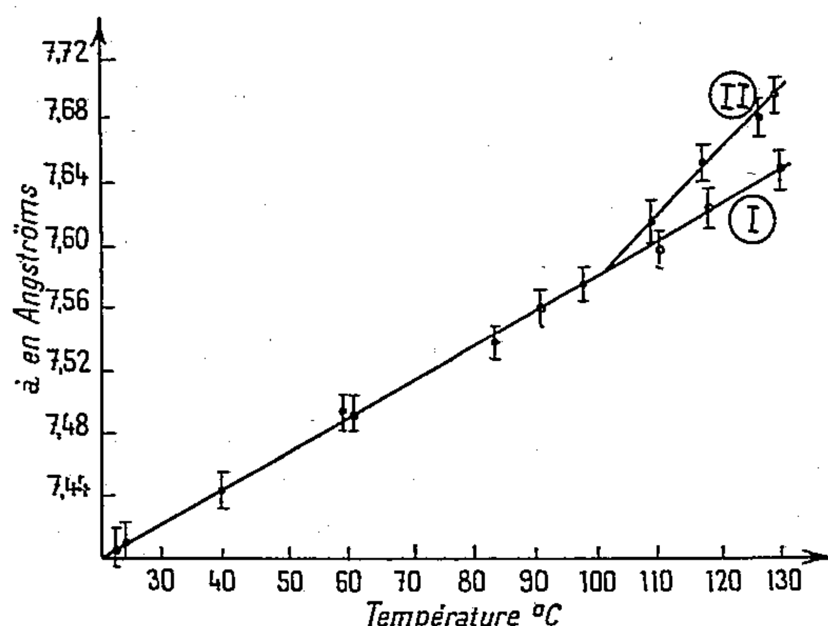


Fig. 3. — Paramètre *a* de la maille orthorhombique, fonction de la température.
Courbe I : non irradié.
» II : irradié non recuit et recuit à 250° C.

2° la distance *d* correspondant au halo amorphe.

3° le paramètre a de la maille orthorhombique.

Les résultats sont représentés sur les figures 1, 2 et 3.

Dans les conditions expérimentales décrites, les propriétés structurales à température ordinaire du polyéthylène irradié sont les mêmes que pour le polyéthylène non irradié. Ce n'est que pour une irradiation de 150 Mroentgens qu'on observe une légère diminution de la cristallinité, qui est d'ailleurs de l'ordre de grandeur de la précision de nos mesures.

Si l'on chauffe l'échantillon irradié, on obtient les résultats suivants :

1° La courbe cristallinité-température (*fig.* 1) est identique à celle du matériau non irradié. En particulier le point de disparition du diagramme cristallin que nous appellerons « point de fusion » est situé à la même température de 131° C. Par contre, si après avoir chauffé à 250° et refroidi lentement à température ordinaire on répète le chauffage, l'allure de la courbe pour le polythène irradié est nettement différente, comme l'avaient déjà signalé Charlesby et Callaghan ([3]) par une méthode dilatométrique; elle laisse apparaître une importante diminution de la cristallinité et le point de fusion s'abaisse à 126° C.

2° La même observation est valable pour le halo amorphe (*fig.* 2). Seule la courbe de deuxième chauffage diffère de celle du polyéthylène non irradié. On peut noter que cette allure de courbe apparente le polyéthylène basse pression irradié et recuit à un polyéthylène haute pression.

3° En ce qui concerne le paramètre a de la maille orthorhombique (*fig.* 3) nous avons observé, par contre, que la courbe de premier chauffage est identique à celle de deuxième chauffage et diffère de la courbe du polyéthylène non irradié à partir de 100° environ.

Il est généralement admis que, dans ces conditions expérimentales, la diminution de cristallinité est due à des pontages, entre chaînes moléculaires voisines, par une liaison covalente carbone-carbone dont la longueur est de 1,54 Å. Or, étant donnée la structure cristalline orthorhombique du polyéthylène, la distance minimum entre deux atomes de carbone est de 4,15 Å ([4]). Par conséquent, même dans l'hypothèse de Pravednikov ([5]) où un carbone excité est créé par l'atome « chaud » d'hydrogène détaché, par l'irradiation, de l'atome de carbone le plus voisin, ces deux atomes de carbone excités ne peuvent réagir entre eux car leur distance est trop grande : le pontage exigerait une distorsion du réseau cristallin qu'empêche la rigidité du milieu. Les effets induits par l'irradiation, ioniques ou radicalaires, sont donc « gelés » dans le réseau cristallin.

L'action de la température s'explique alors aisément. En augmentant l'amplitude des vibrations thermiques, elle diminue la rigidité du milieu et permet le rapprochement des chaînes moléculaires. Le pontage peut alors s'effectuer en entraînant la diminution de cristallinité observée.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

([1]) C. Legrand, *Koll. Z.*, 140, 1955, p. 112.

([2]) J. L. Matthews, H. S. Peiser et R. B. Richards, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 85.

([3]) A. Charlesby et L. Callaghan, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 1958, p. 306.

([4]) P. W. Teare, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 294.

([5]) A. N. Pravednikov, Yin-Shen-Kan et S. S. Medvedev, *2nd U. N. Int. Conf. Peaceful Uses Atom.*, En. A/conf. 15/P/2294, 1958.

(Recherches effectuées au Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la présence de deux types d'acidité dans une huile de lin polymérisée thermiquement.* Note (*) de M. **Jean Petit**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'acidité dosable de l'huile de lin polymérisée examinée est due à deux types de molécules carboxylées : les unes sont constituées par les acides gras libres dissous dans l'huile, tandis que les autres sont des macromolécules porteuses de carboxyles. Cette séparation a pu être faite en détruisant toutes les fonctions esters existantes par action du bromure d'éthylmagnésium, isolement et caractérisation des acides.

Il est notoirement connu que la polymérisation thermique des huiles siccatives, végétales ou animales, est accompagnée de phénomènes annexes de dégradation des molécules ([1]) sous l'influence d'une température assez élevée (280-300°) et d'un temps de chauffage pouvant aller jusqu'à 48 h ou plus.

Parmi ces phénomènes annexes, le plus simple à mettre en évidence est l'apparition d'une acidité libre, facilement dosable par les méthodes classiques de détermination de l'indice de neutralisation des huiles.

La valeur de cette constante peut être relativement élevée eu égard à celles des huiles non polymérisées correspondantes (0,4 par exemple, pour une huile de lin raffinée et 25 ou plus pour la même huile ayant subi une polymérisation modérée : $\eta_{20} = 60$ P).

La température intervient d'une façon déterminante sur l'élévation de cette constante.

Dans le cas des huiles n'ayant subi aucun traitement (huiles crues) la réaction de l'indice de neutralisation consiste en une salification de toutes les fonctions carboxyliques libres présentes dans l'huile, mais ne provenant que des acides gras simples en solution dans les triesters glycériques. Ces acides gras libres peuvent être facilement éliminés de l'huile par des techniques variées relativement simples et largement industrialisées.

Dans le cas des huiles polymérisées, il y a également salification de toutes les fonctions carboxyliques libres, mais il ne saurait être question de les attribuer aux mêmes acides gras que ceux des huiles crues, par suite des innombrables réactions annexes dues à la pyrolyse plus ou moins profonde de la masse totale. L'expression de cet indice de neutralisation en pourcentage d'acide oléique libre n'a aucun sens, chimiquement parlant.

Au cours de travaux antérieurs ([2]) nous avions constaté qu'il n'était pas possible d'obtenir la neutralité d'une huile de lin polymérisée par lavages répétés à l'alcool et nous avions émis l'hypothèse qu'une partie des carboxyles libres se trouvait engagée dans le réseau macromoléculaire de l'huile polymérisée. Cette constatation s'est toujours présentée par la suite ([3]) même en utilisant l'acétone pour d'autres buts expérimentaux. Aucune preuve chimique n'a été donnée jusqu'ici de cette hypo-

thèse et il peut toujours être objecté que le phénomène est de nature physico-chimique ne faisant pas intervenir de liaisons covalentes.

Le but de ce travail a été de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse en mettant en jeu des réactions chimiques appropriées, respectant l'intégrité de la fonction carboxylique et permettant d'isoler facilement les corps formés porteurs de cette fonction.

Toutes les fonctions carboxyliques engagées sous forme de fonctions esters sont détruites par action du bromure d'éthylmagnésium et transformées en alcools tertiaires, tandis que les fonctions carboxyliques libres sont facilement régénérées au cours du traitement classique.

Il est alors très facile d'isoler les constituants acides en solution dans une masse de composés neutres.

Partant de 140 g d'une huile de lin polymérisée à 310° jusqu'à une viscosité de 59 P (20°) et dont l'indice de neutralisation était de 23,7, traités par 1 mol-g de bromure d'éthylmagnésium, traitement suivi de l'hydrolyse classique et d'une saponification pour éviter toute estérification possible, nous avons obtenu, à côté des produits neutres, 25,4 g d'acides à indice de neutralisation global de 128.

24,6 g de ces acides, distillés sous pression réduite (15 mm Hg) jusqu'à ce que la température du ballon soit 280° ont été scindés en deux fractions bien nettes :

8,6 g sont distillables; indice de neutralisation : 186;

16 g ne distillent pas; indice de neutralisation : 96.

La partie distillable correspond sensiblement par son indice d'acide aux acides classiques obtenus par saponification directe d'une huile de lin crue (acides en C_{18} principalement).

Le résidu, dont l'indice de neutralisation est sensiblement la moitié de la valeur précédente, amène pour ces derniers une valeur double du poids moléculaire.

L'origine de tels acides provient de diacides en C_{36} tout à fait classiques dans les huiles polymérisées, mais dont une seule des fonctions se trouvait engagée sous forme de fonction ester dans le réseau macromoléculaire de polyester que représente une huile polymérisée.

Cette différence est absolument indécelable par les moyens courants habituellement utilisés dans la détermination des constantes chimiques des huiles polymérisées et risque de perturber les propriétés ultérieures de l'huile polymérisée, au seul vu de son indice de neutralisation global.

Une huile de lin polymérisée comporte donc deux types d'acidité bien distincts :

Une acidité classique imputable aux acides libres en solution.

Une acidité portée par les macromolécules, impossible à éliminer physiquement, qui influera directement sur les propriétés inhérentes à l'état macromoléculaire.

(*) Séance du 14 septembre 1959.
(1) J. PETIT, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1690.
(2) J. PETIT, *Peint. Pigm. Vernis*, 22, 1946, p. 3, 41, 73, 118.
(3) F. BOYER-KAWENOKI et J. PETIT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 960.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude de l'éthylène par la méthode du champ moléculaire self-consistant.* Note de Mme **Hélène Berthod**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons calculé les caractéristiques de la molécule d'éthylène à l'aide de la méthode du champ moléculaire self-consistant ([1]), *en tenant compte de tous les électrons.*

Les orbitales moléculaires ont été construites sur des orbitales atomiques de Slater avec, pour le carbone, $Z(1s) = 5{,}70$; $Z(2s) = 3{,}25$. De plus, les orbitales $2s$ ont été rendues orthogonales aux orbitales $1s$. Pour effectuer le calcul, nous avons tenu compte de l'interaction des électrons $1s$ avec les autres électrons mais les orbitales moléculaires de la couche la plus interne ont été supposées ne contenir que les orbites atomiques $1s$, hypothèse qui permet de réduire de deux le degré de l'équation séculaire.

Les intégrales monocentriques et bicentriques ont été calculées au moyen des formules données par Roothaan ([2]) ou bien interpolées dans les tables de Kotani ([3]). Pour les intégrales multicentriques, nous avons adopté l'approximation de Mulliken ([4]) et celle de Ruedenberg ([5]) quand la précédente n'était pas valable. Les intégrales d'échange entre un carbone et les hydrogènes liés à l'autre ont été calculées en utilisant le développement en série de Neumann.

Dix itérations ont été nécessaires pour obtenir un résultat self-consistant. Les résultats sont rassemblés dans le tableau; on constate que les orbitales moléculaires occupées se classent de façon satisfaisante par rapport à l'ordre prévu par Mulliken ([6]), la plus haute orbitale occupée étant celle correspondant aux électrons d'insaturation. Le premier potentiel d'ionisation calculé à partir de cette orbitale est 8,7 eV.

Nous avons effectué une analyse de population dont les résultats essentiels sont les suivants : les populations de recouvrement sont :

$n(h_1c_1) = 0{,}68$ (liaison liante),
$n(h_1c_2) = -0{,}22$ (» antiliante),
$n(c_1c_2) = 0{,}99$ (» la plus forte).

Les liaisons entre les hydrogènes sont faibles (au maximum 0,08). Pour les orbitales ne comprenant que des liaisons σ, on a pour la population de recouvrement partiel $n(C_1C_2) = 0{,}575$; pour celle ne comportant que des liaisons π, $n(C_1C_2) = 0{,}420$. Ces valeurs de n sont assez voisines, ce qui correspond au fait qu'on a bien une double liaison. De plus, la liaison π est plus faible que la liaison σ. On trouve une population atomique complète de 0,79 sur chaque hydrogène et 6,428 sur chaque carbone, c'est-à-dire une polarité $C^- H^+$. Malgré ce fort transfert global de charges, la perte sur l'orbitale $2s$ est de 0,65 e, ce qui correspond à une forte hybridation mettant en jeu 33 % de $2s$, c'est-à-dire pratiquement une hybridation sp^2.

Symétrie.	Orbitales moléculaires occupées.	Énergies u. a.	Énergies e. v.
A_{1g}...	$0{,}707\,09(a_1+a_2)$	$-11{,}409$	$-310{,}4$
B_{1u}...	$0{,}707\,12(a_1-a_2)$	$-11{,}4036$	$-310{,}2$
A_{1g}...	$0{,}0515(h_1+h_2+h_3+h_4)+0{,}4938(b_1+b_2)+0{,}0624(y_1+z_1+y_2+z_2)$	$-0{,}8994$	$-24{,}5$
B_{1u}...	$0{,}2228(h_1+h_2-h_3-h_4)+0{,}5466(b_1-b_2)-0{,}0332(y_1+z_1-y_2-z_2)$	$-0{,}7622$	$-20{,}7$
B_{2u}...	$0{,}1888(h_1-h_2+h_3-h_4)-0{,}3275(y_1-z_1+y_2-z_2)$	$-0{,}7555$	$-20{,}5$
B_{3g}...	$0{,}2188(h_1-h_2-h_3+h_4)-0{,}4242(y_1-z_1-y_2+z_2)$	$-0{,}6931$	$-18{,}9$
A_{1g}...	$0{,}3329(h_1+h_2+h_3+h_4)-0{,}2083(b_1+b_2)-0{,}2919(y_1+z_1+y_2+z_2)$	$-0{,}5550$	$-15{,}1$
B_{3u}...	$0{,}6285(x_1+x_2)$	$-0{,}3214$	$-8{,}74$

Note :

h_1, h_2, h_3, h_4, orbitales $1s$ des quatre hydrogènes (h_1 et h_2 liés au carbone 1);
a_1, a_2, » $1s$ des deux carbones;
b_1, b_2, » $2s$ orthogonalisées;
y_1, z_1, y_2, z_2, projections des orbitales σ et π sur des axes $C_1y_1z_1$, $C_2y_2z_2$ faisant un angle de 45° avec C_1C_2 de part et d'autre de la liaison C_1C_2;
x_1, x_2, orbitales $\bar{\pi}$.

Les axes C_1x_1 et C_2x_2 sont perpendiculaires au plan de la molécule, les axes C_1y_1, C_1z_1, C_2y_2, C_2z_2 sont disposés de façon telle que le trièdre $C_1x_1y_1z_1$ soit direct et $C_2x_2y_2z_2$ indirect.

Nous avons calculé le moment dipolaire de la liaison CH en utilisant la définition des charges ponctuelles de moment (7). On trouve une polarité C^-H^+, en accord avec l'analyse de population, et qui conduit à la valeur $\mu_{CH} = 1{,}05$ debyes.

L'énergie calculée de la transition ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ qui correspond à l'excitation d'un électron d'insaturation, se place à 11,65 eV. Si l'on calcule la même transition en ne tenant compte que des électrons π, on trouve 13,6 eV; on voit donc que l'introduction dans le calcul de l'effet des autres électrons apporte une amélioration de 2 eV, la valeur expérimentale étant de 7,6 eV (8). Il semble toutefois que les résultats relatifs aux transitions ultraviolettes ne doivent être utilisés qu'avec précaution. Une discussion détaillée sera donnée au *Journal de Chimie physique*.

(1) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, n° 2, 1951, p. 69.
(2) C. C. J. Roothan, Spectroscopic labor. of Physics Depart., University of Chicago, Report for the year avril 1950 à mars 1951.
(3) M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro et T. Kimura, *Table of molecular integrals*, Tokyo, 1955.
(4) R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 500.
(5) K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1433.
(6) R. S. Mulliken, *Structure of diborane*, Ryerson Physical Labor. University of Chicago, July 1947.
(7) R. Daudel, A. Laforgue et C. Vroelant, *J. Chim. Phys.*, 49, n° 10, 1952, p. 545.
(8) W. Kolos, *J. Chem. Phys.*, 27, n° 2, 1957, p. 591.

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution texturale de l'alumine colorée non stœchiométrique.* Note (*) de MM. **François Juillet**, **Marcel Prettre** et **Stanislas Teichner**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons montré récemment ([1]) que l'alumine amorphe de surface spécifique élevée perd de l'oxygène vers 500° C dans le vide poussé en fournissant un oxyde noir non stœchiométrique, de composition $Al_2O_{2,96}$.

Échantillon.	Expérience.	Conditions expérimentales. Pression (mm).	Température (°C).	Durée (h).	Surface spécifique (m²/g).	Couleur.
1 *a*.	101	10^{-6}	200	2	322	blanc
	102	750 (air)	500	1/2	209	»
	103	»	»	2	125	»
	104	»	»	30	109	»
	105	10^{-6}	»	15	122	gris
	106	750 (air)	»	15	119	blanc
	107	10^{-6}	1000	15	67	gris
1 *b*.	111	10^{-6}	200	2	322	blanc
	112	»	500	30	134	noir
	113	»	1000	15	69	»
	114	750 (air)	»	15	44	blanc
2 *a*.	201	10^{-6}	200	2	224	blanc
	202	750 (air)	1000	30	38	»
	203	10^{-6}	»	15	39	»
2 *b*.	211	10^{-6}	200	2	224	blanc
	212	»	1000	15	60	noir
	213	750 (air)	»	15	38	blanc
2 *c*.	221	10^{-6}	200	2	224	blanc
	222	»	500	8	181	noir
	223	170 (O_2)	»	14	155	blanc
3.	301	10^{-6}	200	2	411	blanc
	302	»	500	15	357	noir
	303	750 (air)	»	8	273	blanc
	304	10^{-6}	»	8	289	gris
	305	750 (air)	»	8	220	blanc
	306	»	»	16	205	»
	307	10^{-6}	»	10	234	gris
	308	750 (air)	»	6	210	blanc

Ce dernier, soumis à l'action de l'oxygène ou de l'air à la même température, redevient blanc et stœchiométrique. Le phénomène peut être répété plusieurs fois mais la teinte noire après traitement dans le vide est de moins en moins accusée. Ceci s'explique par le fait qu'une amélioration de l'état cristallin et un frittage se produisent lors du traitement à l'oxygène ou à l'air. Le tableau ci-dessus précise la nature du traitement thermique et fournit la valeur de la surface spécifique mesurée par la

méthode B. E. T. [2]. Les échantillons de départ étaient l'alumine hydratée amorphe obtenue par hydrolyse du méthylate d'aluminium à 150-200° C, selon la méthode décrite précédemment [1].

Il ressort des résultats de ce tableau que, si tout traitement thermique à 500 ou à 1000° C entraîne un frittage du solide initial, l'importance de ce phénomène dépend non seulement de la température mais également de la nature de l'atmosphère (vide poussé ou l'air et l'oxygène à la pression atmosphérique).

A 500° C, l'action du vide conduit à des échantillons d'alumine noire (expériences 112, 222 et 302) dont les surfaces spécifiques sont plus élevées que celles des alumines blanches obtenues à la même température en présence de l'air (expériences 104, 303 et 306). Il en est de même pour les traitements à 1000° C comme le montrent les expériences 107, 113 et 212 pour l'action du vide et les expériences 114, 202 et 213 pour l'action de l'air. Tout échantillon noir obtenu sous vide à 500 ou à 1000° C se fritte et devient blanc lorsqu'il est chauffé ultérieurement en présence d'air ou d'oxygène.

En comparant les résultats des expériences 104 et 105, 104 et 112, 222 et 223, 303 et 304, 306 et 307, 307 et 308 pour les traitements à 500° C, ainsi que ceux des expériences 113 et 114, 202 et 212, 212 et 213 pour les traitements à 1000° C, il est aisé de constater que la surface spécifique est, après le traitement sous vide, d'environ 20 m^2 supérieure à celle observée après le traitement dans l'air.

Si on laisse de côté les effets de frittage qui sont importants lors des premiers traitements, les expériences de la série 300 militent en faveur d'une modification texturale réversible de l'échantillon, modification intimement liée à l'apparition et la disparition de la non-stœchiométrie. Les traitements sous vide à 500° provoquent, en même temps que le départ d'oxygène, une augmentation de surface spécifique d'une valeur moyenne de 20 m^2, alors qu'un chauffage ultérieur dans l'air à la même température entraîne une diminution de surface du même ordre de grandeur et rétablit la stœchiométrie (expériences 306 à 308).

En admettant que l'aire occupée à la surface de l'alumine par un ion O^{2-} est de 7,84 Å^2 [3], les 0,04 atomes d'oxygène que perd sous vide une molécule d'alumine (6,5 mg/g Al_2O_3) doivent occuper une aire de 20 m^2/g. Le départ de l'oxygène libère donc une surface sensiblement égale à l'aire des ions éliminés par le vide, ce qui milite en faveur de la conclusion que la non-stœchiométrie se produit uniquement à la surface du solide.

L'action du vide à 1000° C produit également un déficit superficiel. En effet, le dosage manganimétrique des alumines noires obtenues dans ces conditions (expériences 113 et 212) accuse un déficit stœchiométrique d'oxygène du même ordre de grandeur que celui mesuré après traitement à 500° C. L'action de l'air à 1000° C sur l'alumine noire obtenue à cette

température (expériences 113 et 114, 212 et 213) entraîne, comme à 500° C, une diminution de la surface spécifique de 20 m² environ.

Il faut signaler enfin que le traitement préalable à l'air à 500° C n'empêche pas la modification texturale (augmentation de la surface), le changement de couleur et l'écart à la stœchiométrie (¹) de se produire ultérieurement par action du vide (expériences des séries 100 et 300). Par contre le même traitement réalisé à 1000° C (expérience 202) interdit toute augmentation de surface et tout changement de couleur de se produire par action ultérieure du vide à la même température (expérience 203) (⁴). Ce comportement doit être rapproché de l'augmentation très nette du degré d'organisation cristalline de l'alumine chauffée dans ces conditions.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(¹) F. Juillet, M. Prettre et S. Teichner, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 555.

(²) S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.

(³) E. R. S. Winter, Communication personnelle.

(⁴) Il n'a pas été possible d'effectuer un dosage manganimétrique de l'échantillon 203, car celui-ci reste insoluble dans l'acide chlorhydrique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Actions des organomagnésiens mixtes sur les alcoxydes de l'étain.* Note (*) de M. **Jean-Claude Maire**, présentée par M. Marcel Delépine.

La préparation des alcoxydes de l'étain a déjà fait l'objet de plusieurs publications, mais rien n'avait encore été publié sur leurs propriétés. La présente Note traite du remplacement des groupes alcoxy par des groupes alcoyles sous l'action des organomagnésiens mixtes. Cet échange, déjà mis en évidence dans le cas d'autres alcoxydes, conduit à l'obtention des métaux alcoyles correspondants.

Le remplacement du groupe alcoxy d'un alcoxyde par un groupe alcoyle sous l'action d'un organomagnésien mixte a déjà été étudié dans quelques cas, en particulier pour le silicium ([1]), ([2]) et le bore ([3]). Les alcoxydes de l'étain que nous avons étudiés sont ceux qui dérivent des alcools méthylique, éthylique, propylique et isopropylique. Ils ont été préparés par action du tétrachlorure d'étain sur les alcools, suivie d'un barbotage d'ammoniac destiné à neutraliser l'acide chlorhydrique formé, suivant une méthode que nous avons décrite par ailleurs ([4]). Le but que nous poursuivions était d'étudier le comportement de ces alcoxydes vis-à-vis des organomagnésiens mixtes correspondants, et en particulier de voir s'il était possible de remplacer la totalité des groupes alcoxy par des groupes alcoyles en obtenant l'étain-tétraalcoyle correspondant.

La réaction était réalisée de la manière suivante ([5]) : on prépare l'organomagnésien mixte suivant la méthode habituelle, à partir de 1/10e d'atome-gramme de magnésium et d'un léger excès de bromure d'alcoyle, puis on introduit peu à peu 1/100e de molécule-gramme d'alcoxyde en solution dans le benzène; on chauffe sous reflux pendant 3 h, on détruit l'excès de magnésien par l'eau ou l'acide chlorhydrique très dilué, extrait à l'éther, décante, et l'on évapore le solvant. Le résidu est pesé et analysé par chromatographie en phase vapeur. Les petites quantités d'alcoxydes dont nous disposions ne nous permettant pas d'isoler le produit sans pertes considérables, cette méthode chromatographique nous indiquait le rendement de l'opération. Mais elle présente l'inconvénient d'exiger un étalonnage préalable, donc la préparation des tétraalcoyl-étain par une autre voie. La méthode de préparation de ces composés est bien connue ([6]) : on fait agir le tétrachlorure d'étain sur l'organomagnésien mixte correspondant et il se fait la réaction



$$SnCl_4 + 4RMgCl = SnR_4 + 4MgCl_2.$$

Ces produits sont relativement faciles à purifier ([7]) et assez volatils pour être soumis à la chromatographie en phase vapeur. Les résultats correspondent à ce qui a été constaté pour les autres alcoxydes, on obtient

avec un excellent rendement les tétraalcoyl-étain à condition d'observer les deux précautions suivantes :

— utiliser un notable excès de magnésien; nous utilisions 2,5 fois la quantité théoriquement nécessaire;

— détruire l'excès de magnésien par l'eau pure plutôt que par l'acide chlorhydrique. Cette remarque est valable aussi bien dans le cas de la réaction avec les alcoxydes que dans le cas de la préparation des tétra-alcoyl-étain.

En effet on évite ainsi la réaction secondaire



$$R_4Sn + HCl = R_3SnCl + RH,$$

mais il faut alors se résigner à filtrer la magnésie formée.

Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. Les températures d'ébullition ont été déterminées par distillation. Les dosages d'étain ont été faits par attaque sulfonitrique, calcination, et pesée sous forme de SnO_2 suivant la méthode préconisée par Krause [8].

	É (°C/mm).	% Sn mes.	% Sn théor.	Rdt (%).
$SnMe_4$.......	–	–	65,3	25
$SnEt_4$.......	177	49,8	50,5	82
$SnPr_4$.......	119/15 mm	40,1	40,8	75
$SnPr_{i4}$.......	111/15 mm	40,2	40,8	85

De ces essais, il résulte que le remplacement du groupe alcoxy par un groupe alcoyle est particulièrement facile, et qu'on passe facilement de l'alcoxyde au métal-alcoyle, ce qui est en concordance avec la facilité d'obtention et la stabilité de ces deux types de dérivés de l'étain.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) E. Larsson, *Chem. Abstr.*, 48, 1954, p. 10545 *d*.

(2) K. Andrianov et O. Grilanova, *Chem. Abstr.*, 32, 1938, p. 7892_7.

(3) R. M. Mikhailov et T. A. Schegoleva, *Chem. Abstr.*, 50, 1956, p. 16664 *e*.

(4) A. Maillard, A. Deluzarche et J.-Cl. Maire, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 853 et 855.

(5) Les réactions conduisant à la formation de tétraalcoyl-étain doivent être effectuées avec précaution en raison de la toxicité de ces produits (9).

(6) P. Pfeiffer et Scheermann, *Ber.*, 37, 1904, p. 320.

(7) E. Krause, *Ber.*, 51, 1918, p. 1450.

(8) E. Krause, *Ber.*, 53, 1920, p. 178 [note (1)]

(9) F. Caujolle, M. Lesbre et D. Meynier, *Ann. Pharm. franç.*, 14, 1956, p. 88.

(*Institut de Chimie de Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une extension de l'action des dérivés organocadmiens aux groupements cétoniques.* Note (*) de MM. **Pierre Fréon** et **Frank Tatibouët**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les dérivés organocadmiens, qui n'agissent pratiquement pas sur les groupements cétones ou esters isolés, réagissent sélectivement sur le groupement cétonique du mésoxalate d'éthyle C_2H_5—O—CO—CO—CO—O—C_2H_5, activé par la présence des deux fonctions esters situées en α et α'. On obtient ainsi, très facilement, les tartronates substitués : C_2H_5—O—CO—C(R) (OH)—CO—O—C_2H_5.

Le principal intérêt des dérivés organocadmiens provient de leur réactivité, plus modérée que celle des dérivés organomagnésiens et même que celle des organozinciques.

Ils n'agissent pratiquement pas, en effet, sur les groupements cétones, aldéhydes ou esters. Par contre, ils réagissent déjà assez bien sur beaucoup d'anhydrides d'acides, mais le domaine le plus classique de leurs applications résulte de leur grande affinité pour les chlorures d'acides. La réaction s'arrête toutefois, dans ce cas, à la formation de cétones, contrairement à ce qui se passe avec les organomagnésiens.

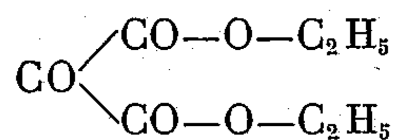
Il a cependant déjà été signalé quelques réactions échappant à ces règles générales. On peut rapprocher certaines d'entre elles [1] qui correspondent à l'action du diéthylcadmium sur des dérivés de l'acide oxalique : chlorure d'oxalyle (I), chlorure d'éthoxalyle (II) et oxalate d'éthyle (III) :

Ces diverses réactions peuvent s'expliquer par l'action anormale de l'organocadmien sur un groupement cétone ou ester existant (III), ou intermédiairement formé (I et II). Il apparaît alors une fonction alcool tertiaire, le dérivé organocadmien réagissant à la manière d'un organomagnésien, mais sur une seule des deux fonctions cétones ou esters présentes.

La réaction semble donc possible sur les groupements C=O possédant un groupement analogue en position α et s'arrêter dès que l'un d'eux a ainsi disparu. Ceci doit donc résulter de l'activation réciproque, que de tels groupements sont capables d'exercer l'un sur l'autre.

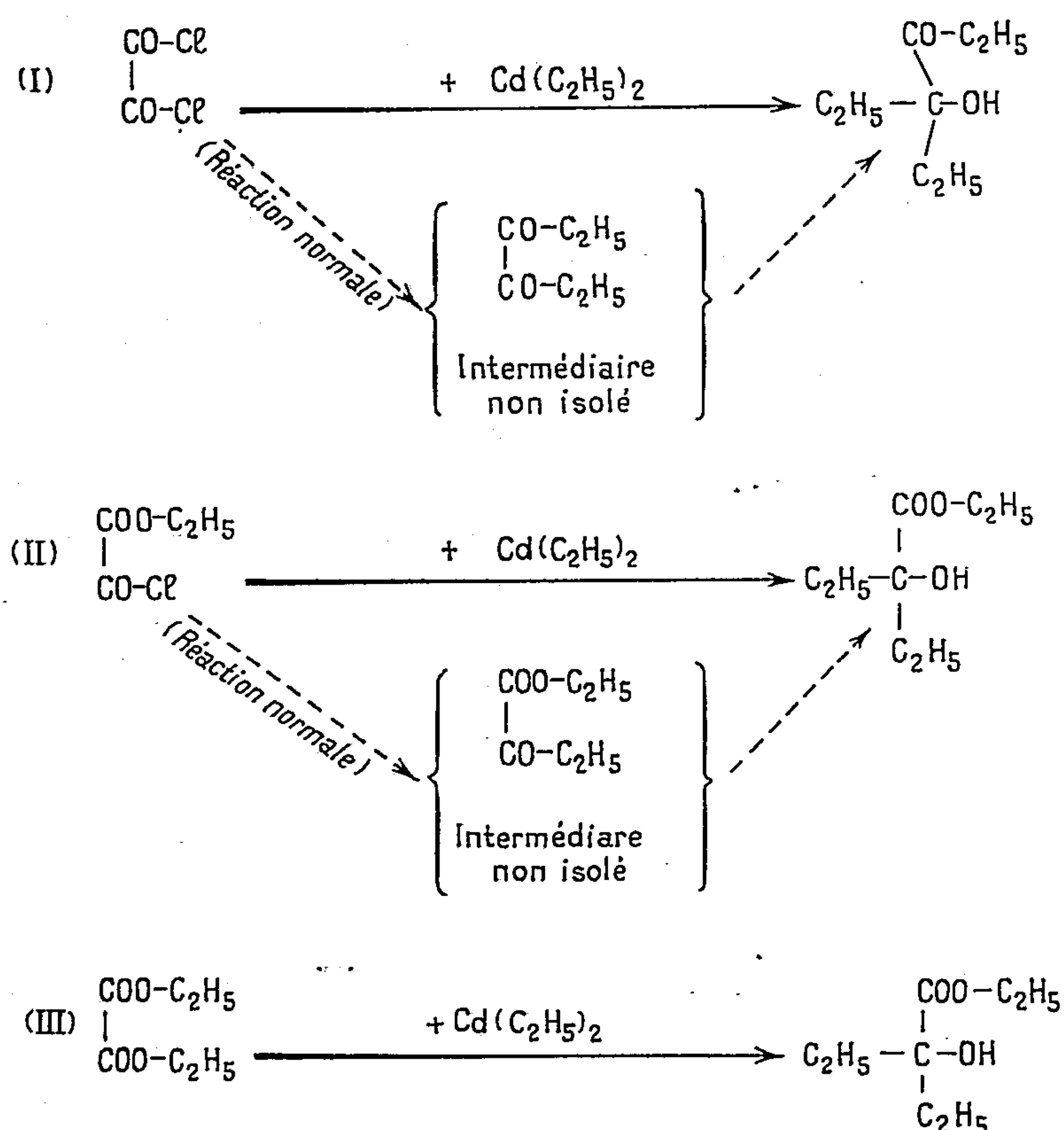
Nous avons pensé appliquer cette conclusion, en étudiant, de façon systématique, l'action des dérivés organocadmiens sur les fonctions carbonylées susceptibles d'être activées par le voisinage de divers groupements fonctionnels.

Dans cet ordre d'idées, le mésoxalate d'éthyle (ou oxomalonate d'éthyle), nous a paru particulièrement indiqué. Il présente, en effet, un groupement cétonique doublement activé par la présence de deux fonctions esters en positions α et α' :



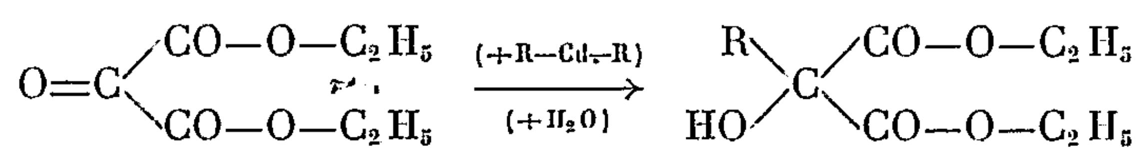
Nous l'avons condensé avec une série de dérivés organocadmiens, en

opérant dans les conditions habituelles. Il est toutefois à noter que le benzène, généralement recommandé comme solvant dans les condensations avec les organocadmiens, n'est pas indispensable ici. L'éther peut, en effet, parfaitement convenir, puisqu'on n'utilise pas les chlorures



d'acides qui pourraient réagir sur celui-ci. La réaction est assez vive avec le diméthylcadmium, mais de moins en moins avec les homologues supérieurs. Elle s'accompagne de la formation d'un précipité pulvérulent, et non d'une prise en masse, comme il arrive le plus souvent avec les chlorures d'acides.

Après décomposition de l'organocadmien, la couche éthérée reste presque incolore. Elle renferme, cependant, la majeure partie de l'alcoyltartronate cherché, qu'il suffit d'extraire et de distiller deux fois.



R.	É (°C/mm).	Rdt (%).
CH_3	103-104/13	79
C_2H_5	110-112/15	72
n-C_4H_9	130-132/15	53
n-C_7H_{15}	157-160/16	41
n-C_8H_{17}	165-170/12	31

Les dérivés organocadmiens réagissent donc bien, et de façon très sélective, sur le groupement cétonique du mésoxalate d'éthyle, doublement activé par les fonctions esters, sans toucher à celles-ci.

On ne pourrait atteindre, plus ou moins bien, ce résultat avec les organomagnésiens, que dans le cas de dérivés très encombrés ([2]), ([3]).

D'autre part, cette réaction constitue une excellente méthode générale de préparation des alcoyltartronates, d'autant plus recommandable que le mésoxalate d'éthyle est d'un accès très économique, s'obtenant aisément par l'action des vapeurs nitreuses sur le malonate d'éthyle ([4]).

Les recherches sont poursuivies, en vue d'étendre le champ d'application des organocadmiens aux groupements carbonylés susceptibles d'être activés de diverses façons.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

([1]) H. Gilman et J. F. Nelson, *Rec. Trav. chim.*, 55, 1936, p. 521.

([2]) Lapkin et Golovkova, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 18, 1948, p. 485-495.

([3]) P. Fréon et E. Henry-Basch, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1627.

([4]) *Organic Syntheses, Collective Volume* 1, p. 266.

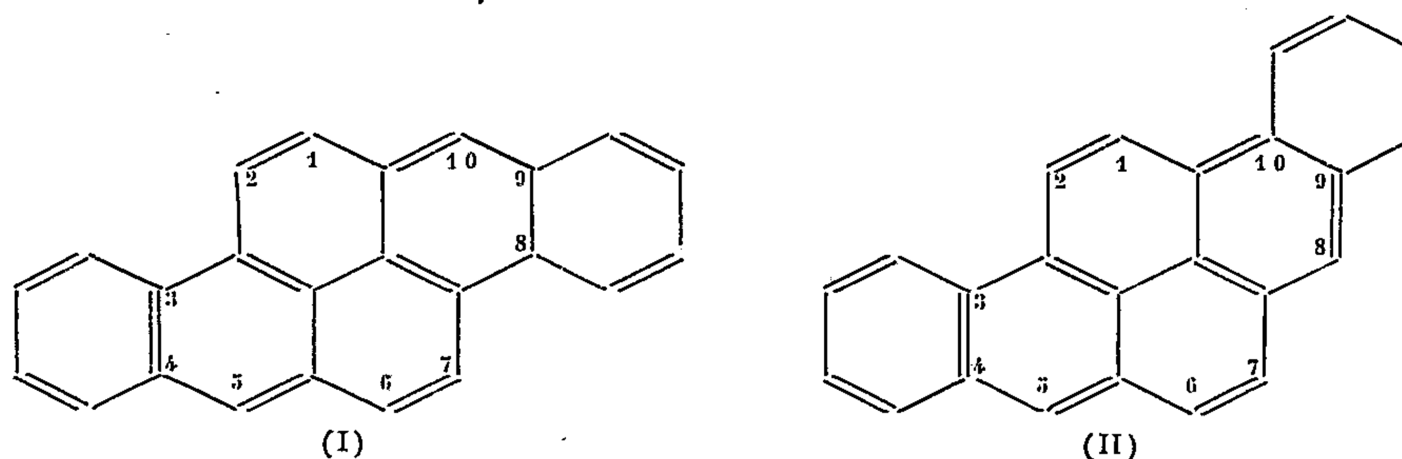
(*Laboratoire de Chimie* 9, *P. C. B.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le dihydro-5.10 dibenzo-3.4 : 8.9 pyrène et le dihydro-5.8 dibenzo-3.4 : 9.10 pyrène.* Note (*) de M. **Nguyen P. Buu-Hoï** et Mlle **Denise Lavit**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que, dans la réduction de la dibenzo-3.4 : 8.9 pyrène-5.10 quinone et de la dibenzo-3.4 : 9.10 pyrène-5.8 quinone par la poudre de zinc, il se forme du dihydro-5.10 dibenzo-3.4 : 8.9 pyrène et du dihydro-5.8 dibenzo-3.4 : 9.10 pyrène, en plus des hydrocarbures complètement aromatiques correspondants.

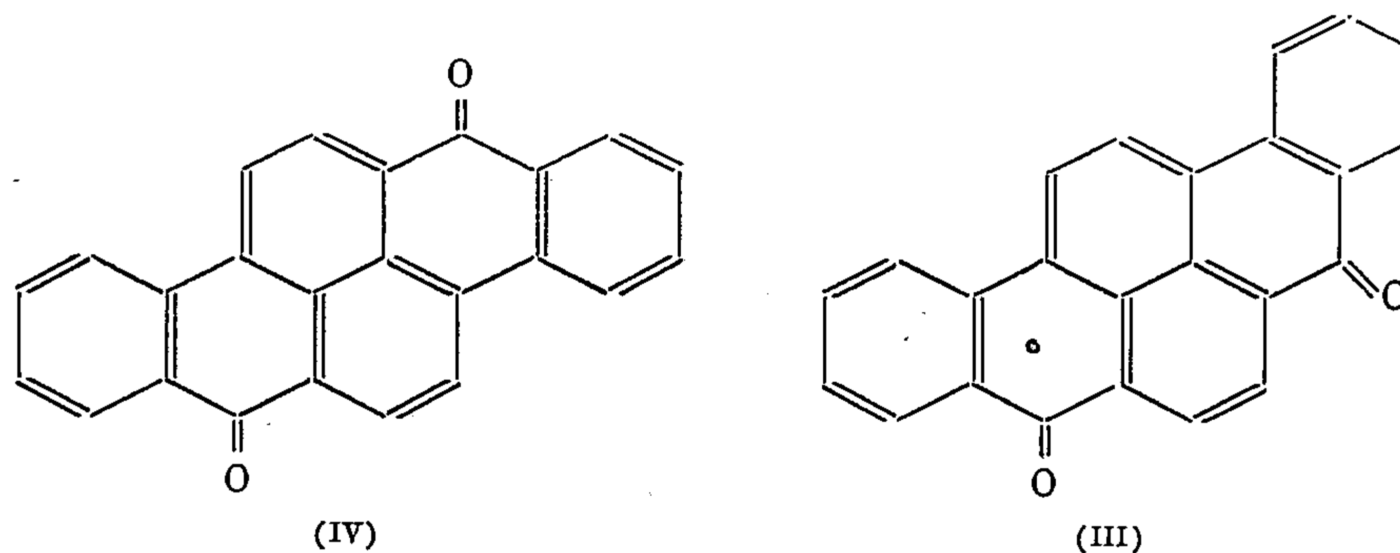
Le dibenzo-3.4 : 8.9 pyrène (I) et le dibenzo-3.4 : 9.10 pyrène (II) sont des hydrocarbures aromatiques présents dans les goudrons de houille et de tabac (1) et possédant une activité sarcomatogène exceptionnellement élevée, ce qui les range parmi les composés les plus cancérogènes qui existent (2). Aussi, avons-nous examiné de près leurs méthodes de préparation.

La méthode la plus commode pour accéder à ces hydrocarbures consiste à les synthétiser par réduction de leurs quinones au moyen de poudre de zinc



(I) (II)

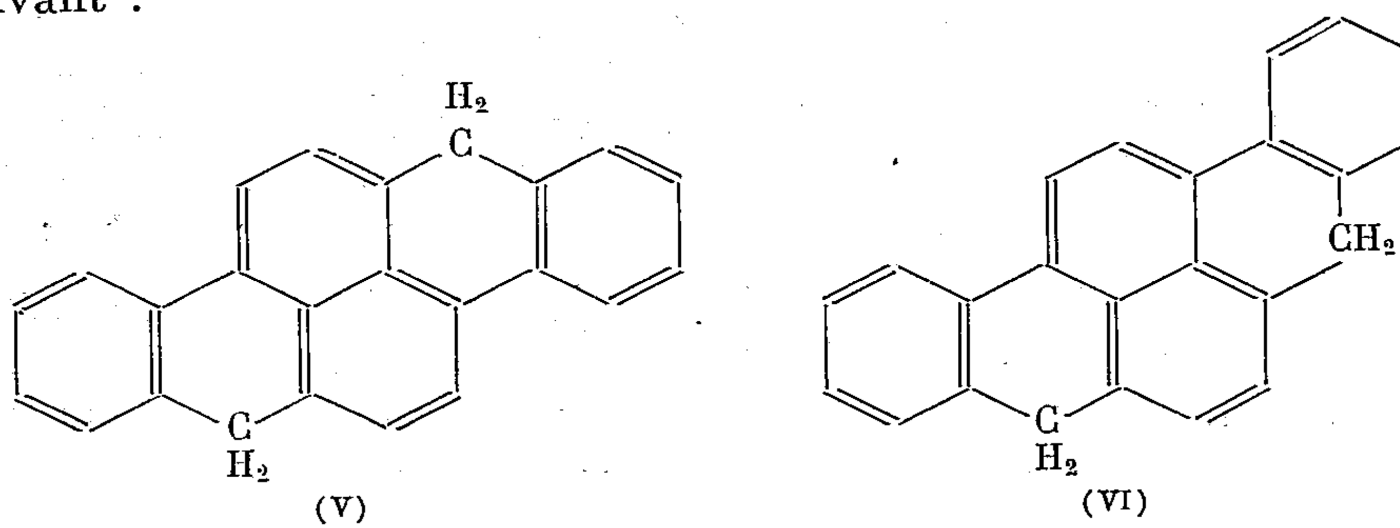
en présence de chlorure de zinc et de chlorure de sodium (3), la dibenzo-3.4 : 9.10 pyrène-5.8 quinone (III) et son isomère (IV) étant des colorants de cuve existant dans le commerce. Nous avons constaté, en étudiant soigneusement les sous-produits de cette réduction, qu'il se forme, à côté des hydrocarbures entièrement aromatiques (I) et (II), de



(IV) (III)

petites quantités de dihydro-5.10 dibenzo-3.4 : 8.9 pyrène (V) et de

dihydro-5.8 dibenzo-3.4 : 9.10 pyrène (VI). Le mode expérimental est le suivant :



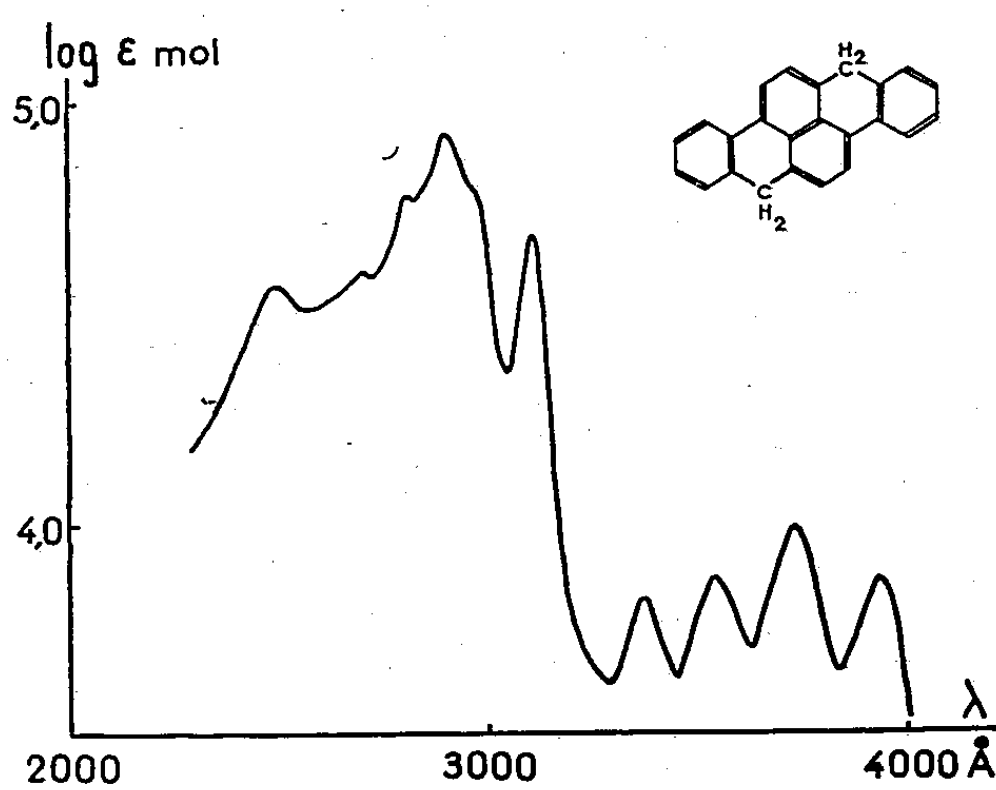


Fig. 1.

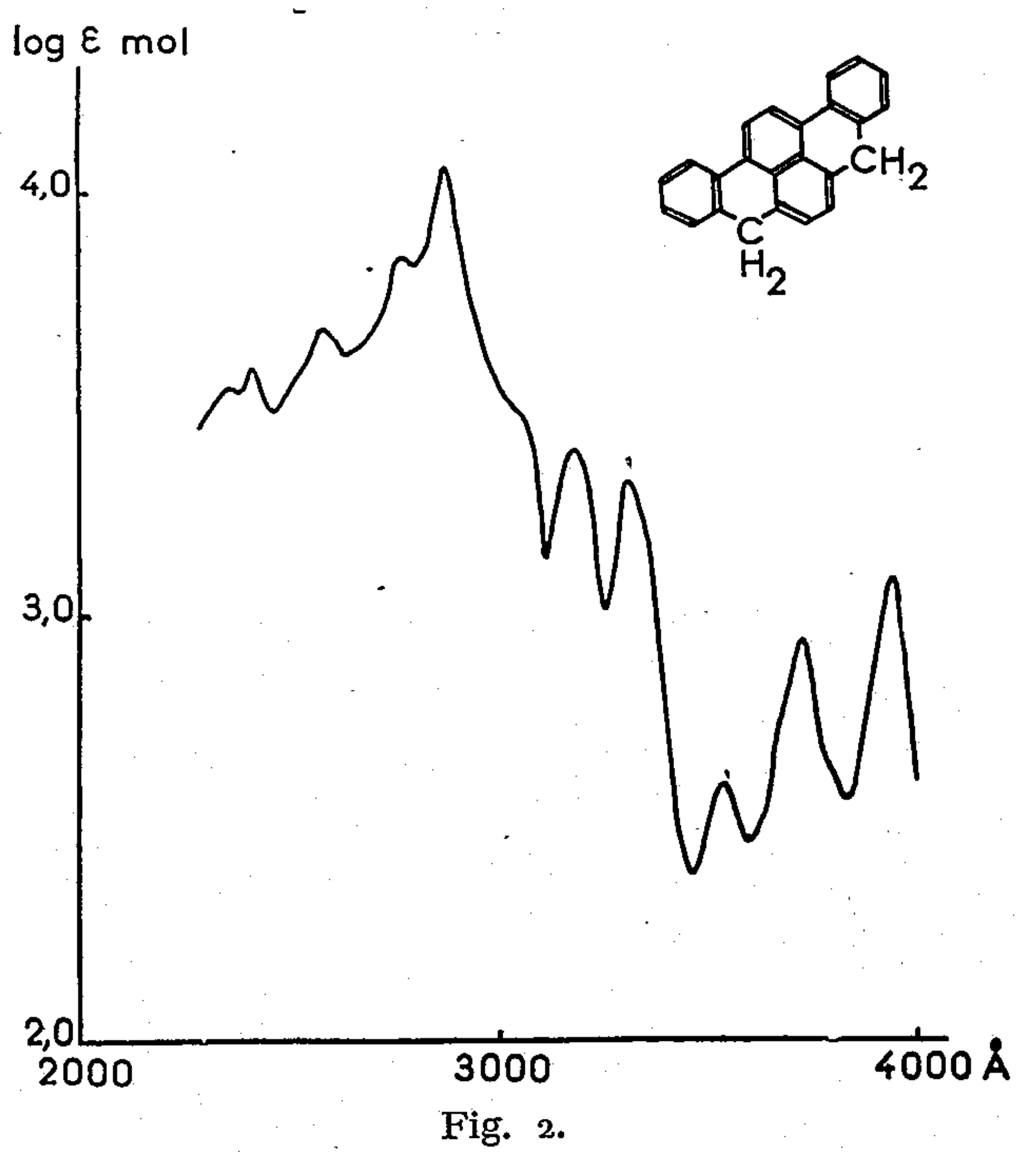


Fig. 2.

Dihydro-5.10-dibenzo-3.4 : 8.9 pyrène (V). — On chauffe en agitant à 210°, puis rapidement jusqu'à 290°, un mélange intime de 30 g de la quinone (IV), 30 g de poudre de zinc, 30 g de NaCl et 150 g de $ZnCl_2$ anhydre pulvérisé auquel on a ajouté 3 ml d'eau. Après 5 mn à 290°, on laisse refroidir, traite par de l'acide chlorhydrique dilué, essore le précipité formé, le sèche et le recristallise dans le toluène. On obtient ainsi 8 g de l'hydrocarbure (I) sous forme de paillettes jaunes F 310°; la concentration des eaux mères fournit un précipité qu'on recristallise du toluène, ce qui fournit 1,6 g du composé (V) sous forme de paillettes jaune vif F 269°, donnant une halochromie violette avec l'acide sulfurique ($C_{24}H_{16}$, calculé %, C 94,7 et H 5,3; trouvé %, C 94,8 et H 5,1). Ce composé est déshydrogéné par sublimation sur la poudre de cuivre ou sur le bloc Maquenne en dibenzo-3.4 : 8.9 pyrène. Notons que Zilberman ([4]) a décrit un dihydro-5.10 dibenzo-3.4 : 8.9 pyrène F 313°,5 — 314°,5 et qui doit être constitué en grande partie par l'hydrocarbure déshydrogéné.

Dihydro-5.8 dibenzo-3.4 : 9.10 pyrène (VI). — Les mêmes opérations, réalisées sur 20 g de la quinone (III), conduisent à 7,5 g de l'hydrocarbure (II), F 280°. Des eaux mères, on retire 35 mg du composé (VI), cristallisant du toluène en fines aiguilles jaunes, F 232° ($C_{24}H_{16}$, calculé %, C 94,7 et H 5,3; trouvé %, C 95,0 et H 5,1); ce composé ne donne pas d'halochromie avec l'acide sulfurique. Les courbes d'absorption de (V) et de (VI) dans l'ultraviolet sont représentées par les figures 1 et 2.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

([1]) E. L. Wynder et G. Wright, *Cancer*, 10, 1957, p. 255; R. Schoental, *7th International Cancer Congress* (London), *Abstracts of papers*, 1958, p. 47; N. P. Buu-Hoï, *Nature*, 182, 1958, p. 1158.

([2]) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï et F. Zajdela, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 991.

([3]) E. Clar, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 72, 1939, p. 1645; N. P. Buu-Hoï et D. Lavit, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 1194; 76, 1957, p. 321.

([4]) G. B. Zilberman, *J. general Chemistry U. S. S. R.*, 7, 1937, p. 234.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de β-alcoyl γ-butyrolactames ou alcoyl-4 pyrrolidones-2.* Note de MM. **Jean Colonge** et **Jean-Marie Pouchol**, présentée par M. Marcel Delépine.

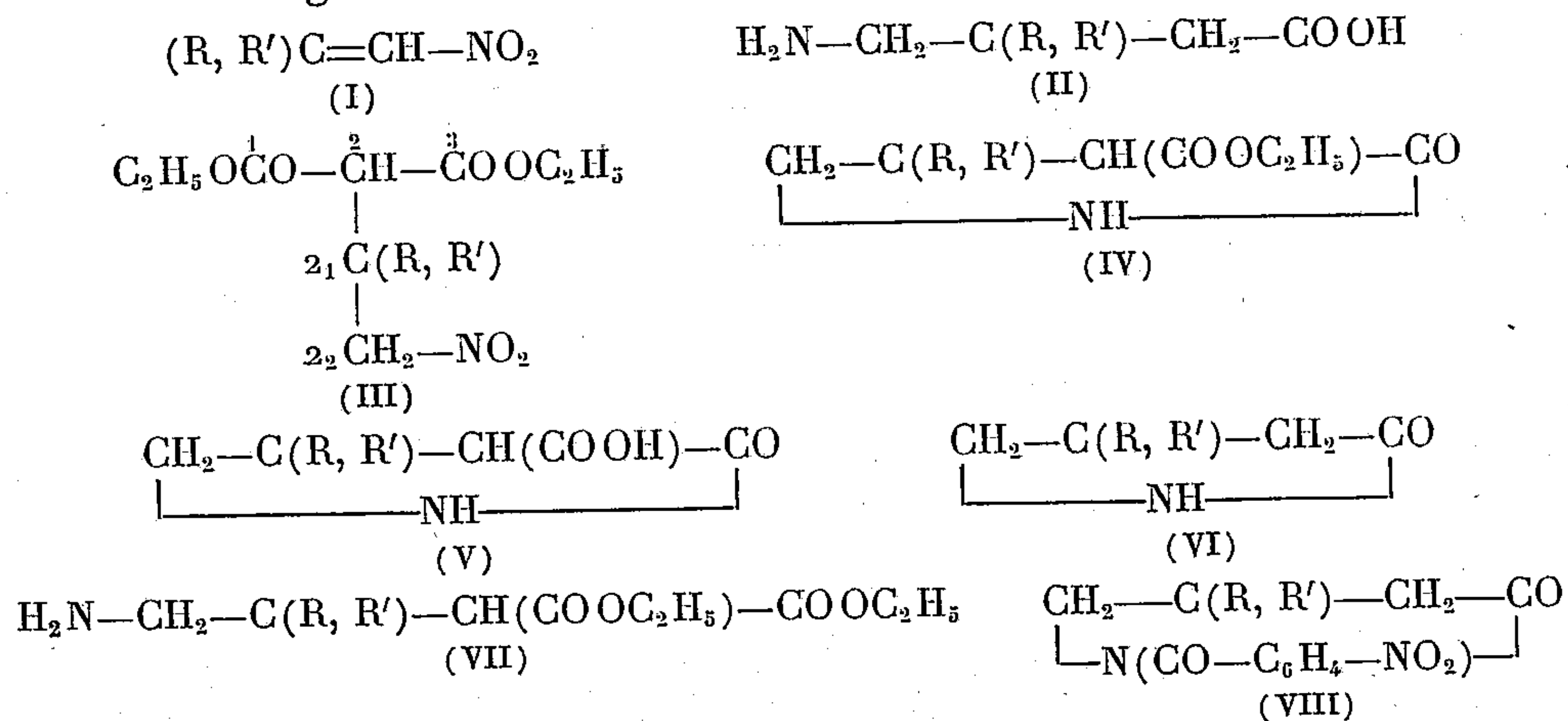
Les nitroalcènes sont condensés avec le malonate d'éthyle; les esters maloniques substitués en résultant sont réduits catalytiquement en alcoyl-4 carbéthoxy-3 pyrrolidones-2 qui, par saponification, sont transformés en acides alcoyl-4 pyrrolidone-2 carboxyliques-3 se décarboxylant en alcoyl-4 pyrrolidones-2.

Peu nombreuses sont les additions nucléophiles signalées sur les nitroalcènes du type (I); toutefois, un brevet [1] revendique l'addition du malonate d'éthyle sur certains d'entre eux.

Désirant préparer des γ-aminoacides du type (II), il nous a paru intéressant d'utiliser l'addition précitée comme première phase de cette synthèse.

En effet, par action du malonate d'éthyle sur les nitroalcènes du type (I), en présence d'éthylate de sodium, on obtient les (*alcoyl*-2_1 *nitro*-2_2 *éthyl*)-2 *propanedioate d'éthyle* (III) avec un rendement de 70 %.

Les diacides correspondants ne sont pas isolables par saponification des diesters (III); par contre, l'hydrogénation catalytique de ces diesters, en solution alcoolique et sur nickel Raney, fournit, par suite d'une cyclisation spontanée, avec séparation d'alcool éthylique de l'aminodiester (VII) qui doit probablement se former, les *alcoyl-4 carbéthoxy-3 pyrrolidones-2* (IV); ce sont des substances solides à point de fusion net après recristallisation dans un mélange benzène-éther de pétrole; rendement : 40 à 70 %.



Saponifiés, à froid par la potasse alcoolique, les composés (IV) donnent les acides *alcoyl-4 pyrrolidone-2 carboxyliques-3* (V), solides à point de fusion net après recristallisation dans l'eau.

Enfin, par chauffage à 180°, les acides (V) se décarboxylent en *alcoyl-4 pyrrolidones-2* ou *β-alcoyl γ-butyrolactames* (VI) qui sont des solides hygroscopiques dont le point de fusion assez bas est souvent difficile à déter-

miner avec exactitude; les pyrrolidones fournissent, par action du chlorure de *p*-nitrobenzoyle, des dérivés cristallisés (VIII).

(*Diméthyl*-2_1, 2_1 *nitro*-2_2 *éthyl*)-2 *propanedioate d'éthyle* $C_{11}H_{19}O_6N$ (III, R = R' = CH_3). Liquide, $É_5$ 140°; d_4^{25} 1,129; n_D^{25} 1,444.

(*Ethyl*-2_1 *nitro*-2_2 *éthyl*)-2 *propanedioate d'éthyle* $C_{11}H_{19}O_6N$ (III, R = C_2H_5, R' = H). Liquide, $É_4$ 142°; d_4^{25} 1,120; n_D^{25} 1,443.

(*Propyl*-2_1 *nitro*-2_2 *éthyl*)-2 *propanedioate d'éthyle* $C_{12}H_{21}O_6N$ (III, R = C_3H_7, R' = H). Liquide, $É_3$ 137°; d_4^{25} 1,093; n_D^{25} 1,442.

(*Isopropyl*-2_1 *nitro*-2_2 *éthyl*)-2 *propanedioate d'éthyle* $C_{12}H_{21}O_6N$ (III, R = iso-C_3H_7, R' = H). Liquide, $É_3$ 136°; d_4^{25} 1,109; n_D^{25} 1,447.

Diméthyl-4.4 *carbéthoxy*-3 *pyrrolidone*-2 $C_9H_{15}O_3N$ (IV, R = R' = CH_3). Solide, F 52°.

Éthyl-4 *carbéthoxy*-3 *pyrrolidone*-2 $C_9H_{15}O_3N$ (IV, R = C_2H_5, R' = H). Solide, F 83°, en accord avec Koelsch et Stratton (²).

Propyl-4 *carbéthoxy*-3 *pyrrolidone*-2 $C_{10}H_{17}O_3N$ (IV, R = C_3H_7, R'=H). Solide, F 75°.

Iso-propyl-4 *carbéthoxy*-3 *pyrrolidone*-2 $C_{10}H_{17}O_3N$ (IV, R = iso.C_3H_7, R' = H). Solide, F 112°.

Acide diméthyl - 4.4 *pyrrolidone* - 2 *carboxylique* - 3 $C_7H_{11}O_3N$ (V, R = R' = CH_3). Solide, F 165°.

Acide éthyl-4 *pyrrolidone*-2 *carboxylique*-3 $C_7H_{11}O_3N$ (V, R = C_2H_5, R' = H). Solide, F 73°.

Acide propyl-4 *pyrrolidone*-2 *carboxylique*-3 $C_8H_{13}O_3N$ (V, R = C_3H_7, R' = H). Solide, F 90°.

Acide iso-propyl-4 *pyrrolidone*-2 *carboxylique*-3 $C_8H_{13}O_3N$ (V, R=iso-C_3H_7, R' = H). Solide, F 163°.

Diméthyl-4.4 *pyrrolidone*-2 $C_6H_{11}ON$ (VI, R = R' = CH_3). Solide très hygroscopique, F vers 50°; $É_{12}$ 146°; dérivé *p*-nitrobenzoylé, F 125°.

Éthyl-4 *pyrrolidone*-2 $C_6H_{11}ON$ (VI, R = C_2H_5, R' = H). Solide très hygroscopique, $É_3$ 105°; dérivé *p*-nitrobenzoylé, F 94°.

Propyl-4 *pyrrolidone*-2 $C_7H_{13}ON$ (VI, R = C_3H_7, R' = H). Solide très hygroscopique, $É_8$ 135°; dérivé *p*-nitrobenzoylé, F 99°.

Iso-propyl-4 *pyrrolidone*-2 $C_7H_{13}ON$ (VI, R = iso-C_3H_7, R' = H). Solide, F 97°; dérivé *p*-nitrobenzoylé, F 148°.

La diméthyl-4.4 pyrrolidone-2 et l'éthyl-4 pyrrolidone-2 ont déjà été décrites (³).

Nous examinerons ultérieurement l'hydrolyse des alcoyl-4 pyrrolidones-2 en γ-aminoacides correspondants.

(¹) CARL T. BAHMER, U. S. P., n° 2.431.451, 1947.

(²) *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1883.

(³) R. F. BROWN et N. M. VAN GULICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1087; S. G. SIRCAR, *J. India. Chem. Soc.*, 5, 1928, p. 549.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique, Lyon.*)

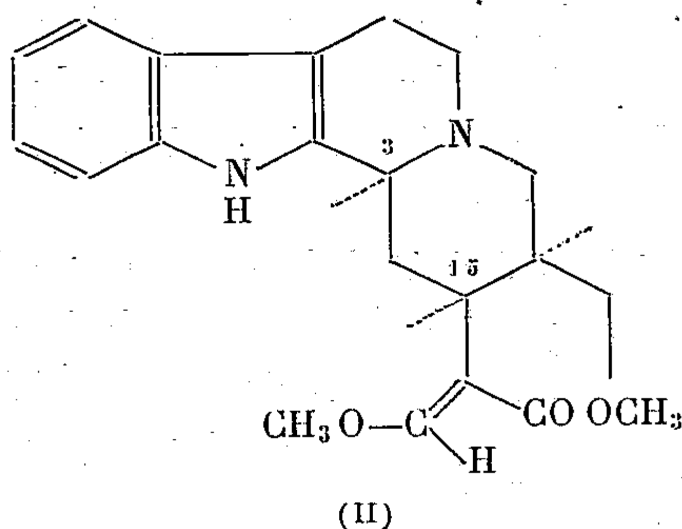
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la geissospermine. Structure de la geissoschizine.* Note de MM. **Francis Puisieux**, **Robert Goutarel**, **Maurice-Marie Janot** et **Alain Le Hir**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le passage de la geissoschizine au corynanthéidol confirme la structure proposée par Rapoport et coll. (1) et permet d'établir sa configuration absolue. Une formule est proposée pour l'apogeissoschizine.

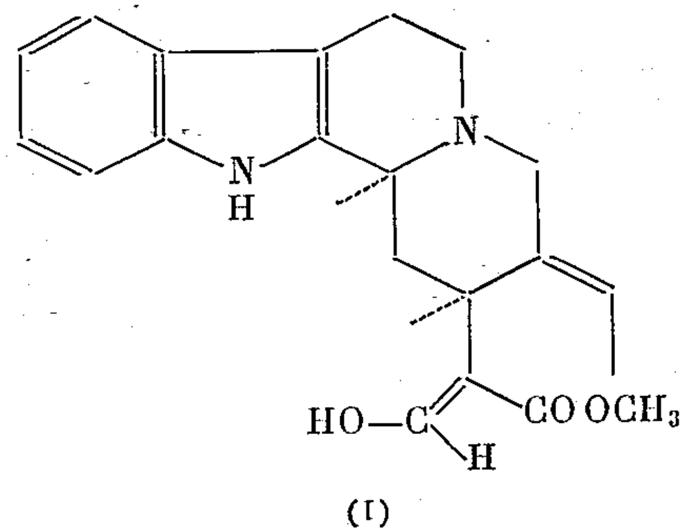
Le geissospermine $C_{40}H_{48}O_3N_4$ est hydrolysée, en milieu chlorhydrique dilué, en deux parties (2), (3), (4) : la geissoschizoline $C_{19}H_{26}ON_2$ et la geissoschizine $C_{21}H_{24}O_3N_2$. Cette dernière est partiellement remplacée, si l'on opère l'hydrolyse en milieu chlorhydrique concentré, par un produit de déshydratation : l'apogeissoschizine : $C_{21}H_{22}O_2N_2$.

Récemment Rapoport et ses collaborateurs (1) ont établi la structure de la geissoschizine (I), cet alcaloïde est du type corynanthéine avec en 15 une chaîne comportant une fonction aldéhyde énolisable, en β d'un groupement ester méthylique, ce qui confirme nos hypothèses sur les fonctions oxygénées de cette substance (4) et en 16 une chaîne éthylidène.

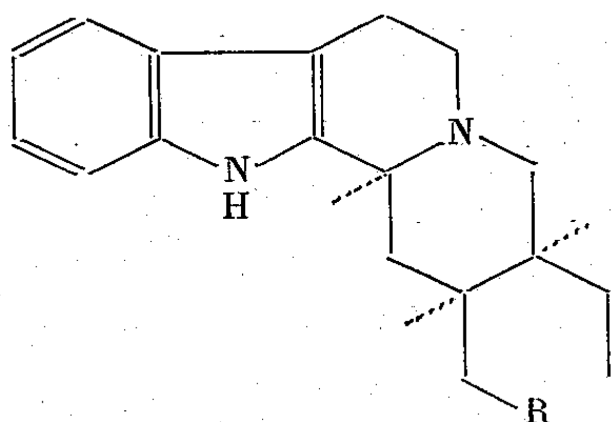
Nos travaux menés simultanément confirment la structure proposée et conduisent de plus à déterminer la configuration absolue (I) de la geissoschizine.



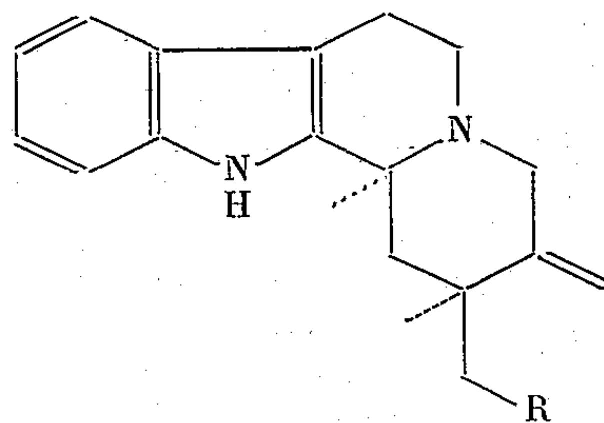
(II)



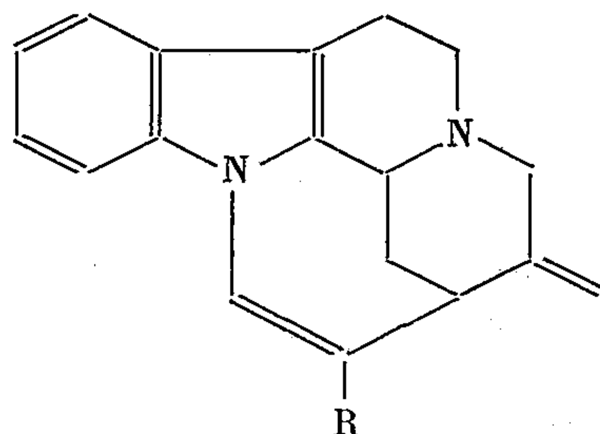
(I)



(VI) R = CH_2OH
(VII) R = CHO



(III) R = COOH
(IV) R = CH_2OH
(V) R = CHO



(VIII) R = $COOCH_3$

La geissoschizine traitée par la potasse aqueuse 2N, à reflux, donne l'acide décarbonylé (III); F 213°, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, calculé %, C 73,52; H 7,14; trouvé %, C 73,2; H 7,0; pas de OCH_3.

Cet acide (III) réduit par Li AlH_4 donne un alcool (IV) que nous appelons le *geissoschizol*, F 204°, $[\alpha]_D^{20}$ — 70° (pyridine); $C_{19}H_{24}ON_2$, calculé %, C 76,99; H 8,16; N 9,45; trouvé %, C 76,8; H 8,1; N 9,5.

Cet alcool (IV) a déjà été obtenu [1] selon une autre méthode : l'hydrolyse chlorhydrique de la geissoschizine, conduisant à un aldéhyde, le geissoschizal (V), dont la fonction carbonyle peut être réduite par le borohydrure de sodium. Les deux alcools obtenus respectivement ont été reconnus identiques par leur point de fusion pris séparément ou en mélange et par leurs spectres infrarouges.

Il ne semble donc pas qu'il y ait isomérisation au niveau du carbone 3 puisqu'on obtient le même produit en milieu acide et en milieu alcalin.

La double liaison éthylidène du geissoschizol peut être hydrogénée en présence de platine Adams et le dihydrogeissoschizol obtenu est identique au corynanthéidol (VI) déjà décrit par Karrer et ses collaborateurs en 1957 [5] et que nous avons préparé par réduction, avec le borohydrure de potassium, du corynanthéidal (VII) obtenu par hydrolyse chlorhydrique de la corynanthéidine (II).

La configuration absolue de cet alcaloïde a été établie dans notre laboratoire [6] et confirmée par synthèse [7]. On peut donc en déduire celle de la geissoschizine (I) où les atomes d'hydrogène en 3 et 15 sont en position α.

Cette formule étant admise, nous proposons comme hypothèse de travail la structure VIII pour l'apogeissoschizine [2], [4].

(1) H. Rapoport, R. J. Windgassen, N. A. Hughes et T. P. Onak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3166.

(2) H. Rapoport, T. P. Onak, N. A. Hughes et M. G. Reinecke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1959, p. 1601.

(3) A. Bertho, M. Koll et M. I. Ferosie, *Chem. Ber.*, 1958, p. 2581.

(4) M.-M. Janot, R. Goutarel, A. Le Hir et F. Puisieux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1018.

(5) C. Vamvacas, W. V. Philipsborn, E. Schlittler, H. Schmid et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 1793.

(6) M.-M. Janot, R. Goutarel, A. Le Hir, G. Tsatsas et V. Prelog, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 1073; M. C. Perezamador y Barron, *Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Paris, 1953.

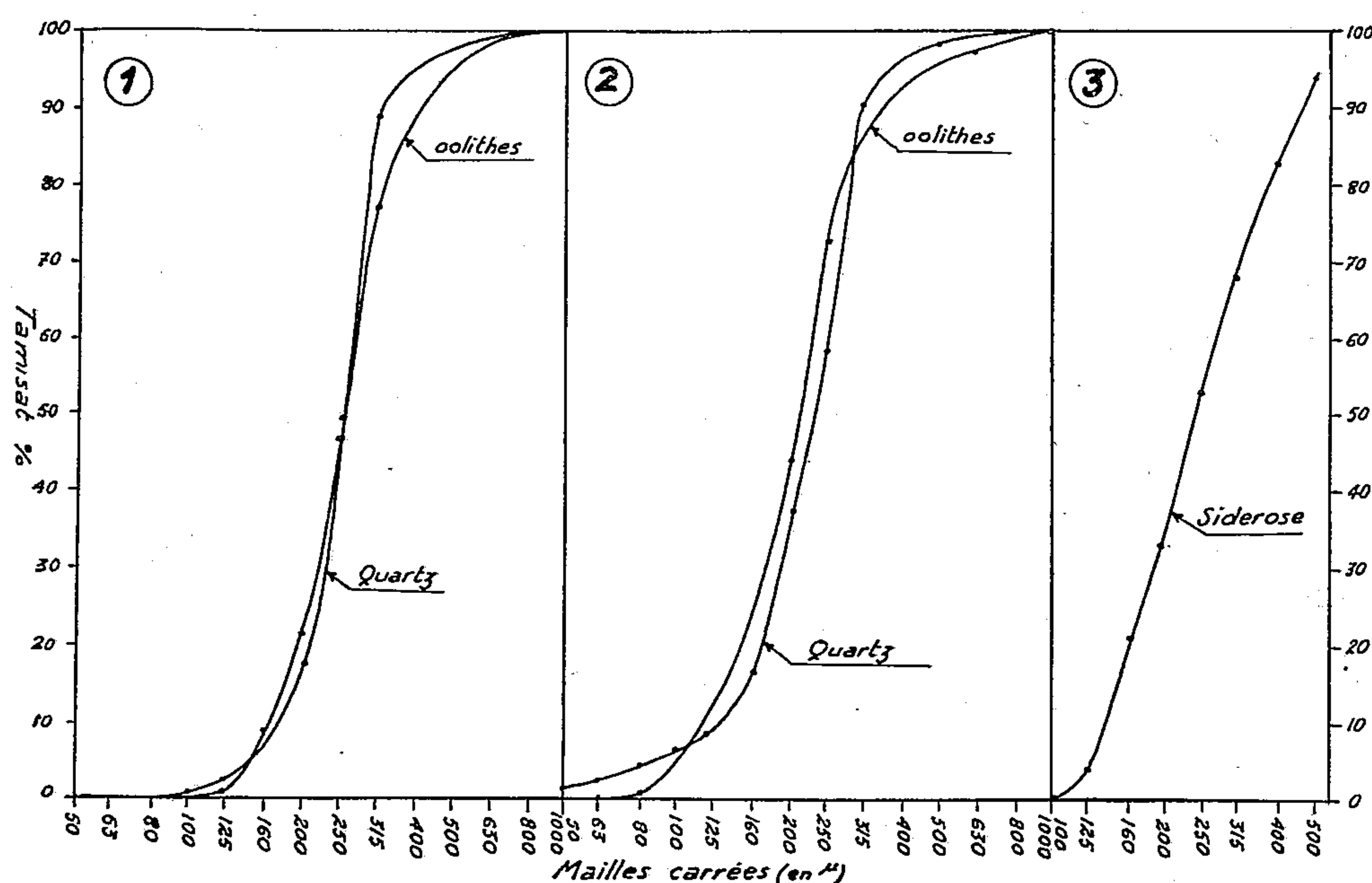
(7) E. E. Van Tamelen, P. E. Aldrich et J. J. Katz, *Chem. and Ind.*, 1956, p. 793.

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Comportement détritique des oolithes de la minette lorraine.* Note (*) de M. **Louis Bubenicek**, présentée par M. René Perrin.

La séparation quantitative des constituants pétrographiques de la minette lorraine permet d'en donner les distributions granulométriques. On constate que les distributions des oolithes et des grains de quartz clastiques sont équivalentes.

Le débat sur l'origine détritique ou néoformée des oolithes de la minette lorraine a été il y a quelque temps renouvelé par S. Caillère et F. Kraut ([1]). Ces auteurs pensent en effet que contrairement à l'idée généralement admise



1. Minerai moyen de Boulange, couche grise (réf. IRSID 689-12).
2. Minerai moyen de Tressange, pied de grise (réf. IRSID 665-33).
3. Idem, granulométrie de la sidérose (réf. IRSID 665-33).

depuis L. Cayeux, les oolithes se forment essentiellement par conditionnement diagénétique d'une boue ferrugineuse sédimentée. L. Cayeux ([2]), et après lui Bichelonne et Angot ([3]), pensaient au contraire que la texture oolithique dérive du remplacement ou du remaniement d'oolithes carbonatées ou chloriteuses en oolithes ferrugineuses, terme final d'une évolution plus ou moins complexe suivant les schémas de ces auteurs.

La mise au point d'une méthode d'analyse immédiate permettant de séparer quantitativement les différents constituants des minerais à faciès oxydé apporte à ce débat des résultats nouveaux.

Mode opératoire. — Le principe de la méthode est celui de la dissolution sélective du ciment des oolithes. Partant en moyenne d'un poids de 2,5 kg, répondant à des buts d'échantillonnage divers, on opère un broyage pri-

maire ménagé, granulant le minerai en morceaux de 5 mm de dimension maximum. Ces produits sont ensuite attaqués à froid, pendant plusieurs heures, par l'acide chlorhydrique dilué (N/100). Dans ces conditions, seule la calcite du ciment est dissoute. Les grains minéraux libérés sont alors tamisés au tamis 400 (50 μ) en voie humide : les hydroxydes ferriques pulvérulents et cryptocristallins passent au travers du tamis qui ne retient que les oolithes, le quartz et éventuellement la sidérose. Ces trois produits sont triés par séparation magnétique à haute intensité à sec.

Le concassage primaire n'altère pas sensiblement la structure des constituants qu'on désire libérer ainsi qu'on peut s'en rendre compte en attaquant directement un bloc de 2,5 kg : la longueur de l'attaque devient alors prohibitive.

Cette méthode s'applique aux seuls minerais calcaires et oxydés.

Résultats. — L'analyse granulométrique du quartz et des oolithes ainsi dégagés conduit aux résultats suivants, obtenus sur deux minerais à ciment calcaire dont les grains de quartz clastiques ne sont pas corrodés.

Les paramètres de ces courbes, très proches de la log-normalité, sont les suivants :

	1.		2.		3.
	Quartz.	Oolithes.	Quartz.	Oolithes.	Sidérose.
Médiane en..........	241	255	227	212	238
(*)..................	0,29	0,46	0,42	0,53	0,71

(*) Indice de classement de L. Inman ([4]).

Conclusions. — Ces courbes montrent, ainsi que la considération de l'indice de classement d'Inman, un excellent calibrage tant des oolithes que du quartz clastique. La distribution granulométrique de la sidérose authigène apparaît fort différente sur le diagramme : en fait cette distribution est presque linéaire. Cette remarque conduit à se demander, le quartz étant indubitablement détritique, s'il n'en va pas de même pour les oolithes ?

On peut constater en premier lieu que les deux courbes de quartz et des oolithes sont extrêmement voisines, ou légèrement décalées, les quartz étant généralement plus gros que les oolithes (courbes du minerai de Tressange).

Ce fait s'accorde bien avec la considération des densités respectives du quartz (2,65) et des oolithes (3,7 en moyenne). On est ainsi conduit à formuler l'hypothèse d'une sédimentation parallèle des deux produits très bien calibrés dans un même courant.

La démonstration de l'équivalence pour être rigoureuse doit être effectuée sur un minerai de structure homogène. Or bien que le fait ait été parfois signalé ([2]), ([3]) la stratification entrecroisée quasi générale des minerais rend impossible le prélèvement d'un bloc homogène suffisamment gros pour être analysé. En effet, ces stratifications entrecroisées où participent

quartz, oolithes, coquilles ou débris de coquilles, sont constituées par des laminæ extrêmement fines (1 à 5 mm). Considérées séparément ces laminæ montrent le plus souvent un grano-classement positif de leurs constituants détritiques aussi bien d'ailleurs que des oolithes. Cette observation très générale suffirait en principe pour assigner une mise en place par sédimentation détritique aux oolithes. L'examen des courbes précédentes en donne une confirmation supplémentaire.

Néanmoins, il faut considérer que la méthode ici utilisée n'est qu'une méthode de dégrossissage s'appliquant mal à la finesse des structures du minerai lorrain. Ainsi l'excellent calibrage moyen des quartz et des oolithes suggère une sédimentation par hydroclassement qui s'oppose à la présence dans le détail de laminæ granoclassées significative d'une sédimentation gênée en milieu dense. Cette étude doit être poursuivie dans le but de résoudre cette contradiction apparente : l'analyse granulométrique sur lames minces des laminæ granoclassées est en cours.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) S. Caillère et F. Kraut, *Les gisements de fer du bassin lorrain* (*Mémoire du Muséum National d'Histoire naturelle*, série C, *Sciences de la Terre*, IV, fasc. 1, 1954).

(2) L. Cayeux, *Les minerais de fer oolithiques de France, minerais de fer secondaires*, II, 1922, Imprimerie Nationale, Paris.

(3) J. Bichelonne et P. Angot, *Le bassin ferrifère lorrain*, 1939, Berger-Levrault, Nancy-Strasbourg.

(4) D. L. Inman, *J. Sedim. Petrol.*, 22, nº 3, 1952, p. 125-145.

GÉOLOGIE. — *Attribution au « Primaire » de formations métamorphiques estimées précambriennes en Mauritanie centrale.* Note (*) de M. **Jacques Delpy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

De nouvelles observations dans la région de Tamkarkart montrent que des roches métamorphiques, auparavant attribuées au Précambrien, sont les équivalents latéraux des formations « primaires » non métamorphiques, et n'ont subi, comme elles, que des plissements post-dévoniens. Cette attribution est étendue à toute la Série épimétamorphique de la Mauritanie centrale.

Dans un travail récent, L. Renaud [1] assimile les formations épimétamorphiques de la Mauritanie du Sud à la Série d'Akjoujt de A. Blanchot [2] pour en faire la Série de Bakel-Akjoujt, qu'il date du Précambrien supérieur (Birrimien), bien que les relations de cette série et du « Primaire » non métamorphique n'aient pu être mises en évidence.

Des observations dans la région de Tamkarkart (environ 13° O, 19° N), où les formations métamorphiques et le Primaire daté sont tous proches, permettent de proposer une autre interprétation, illustrée par la coupe ci-dessous, qui montre, de l'Est à l'Ouest (*fig.* 1) :

1. Succession classique de la Série du Tagant : schistes et calcaires surmontés de grès quartzites épais, puis de grès grossiers violets du Gothlandien, tranchés par une faille inverse.
2. Au-dessus de la faille : succession identique : schistes et calcaires cambriens, grès ordoviciens, schistes et grès fossilifères du Gothlandien au Dévonien supérieur. Une faille séparerait ce panneau des formations suivantes : pendage : de 5 à 30° Sud-Ouest.
3. Grès quartzites noirs en petits bancs, interstratifiés avec des schistes feuilletés verdâtres à passées lie-de-vin. Puissance, 100 m. Pendages inférieurs à 10° Sud-Ouest.
4. Grès et schistes violets et verts. Certains bancs schisteux sont feuilletés et métamorphiques (séricite). Puissance, 50 m. Pendages de 10 à 20° Sud-Ouest.
5. Dolomies multicolores dont de nombreux bancs sont schisteux et métamorphiques (pennine, chlorite). Nombreux plissotements qui empêchent de préciser la puissance et le pendage. Schistosité, Sud-Est-Nord-Ouest.
6. Grès et séricitoschistes interstratifiés. Quelques bancs de grès ne montrent pas trace de métamorphisme. Puissance, 150 m. Pendage, 20-30° Sud-Ouest.
7. Quartzophyllades et séricitoschistes interstratifiés, alternant parfois sur quelques décimètres. On rencontre de rares bancs de grès non métamorphiques. Pendages de 30 à 40° Sud-Ouest. Puissance supérieure à 1000 m.

On peut comparer cette succession avec la coupe type du « Primaire » de la région pour constater des corrélations; du haut en bas :

Primaire.	Tamkarkart.
Ordovicien : grès avec rares épisodes schisteux.	7. Faciès marin (flysch) ? et métamorphisé.
Cambrien : pélites et grès,	6. Métamorphisé.
dolomies;	5. Assez métamorphisé.
schistes et grès verts et rouges;	4. Peu métamorphisé.
grès fins et schistes feuilletés.	3. Identique, non métamorphisés.

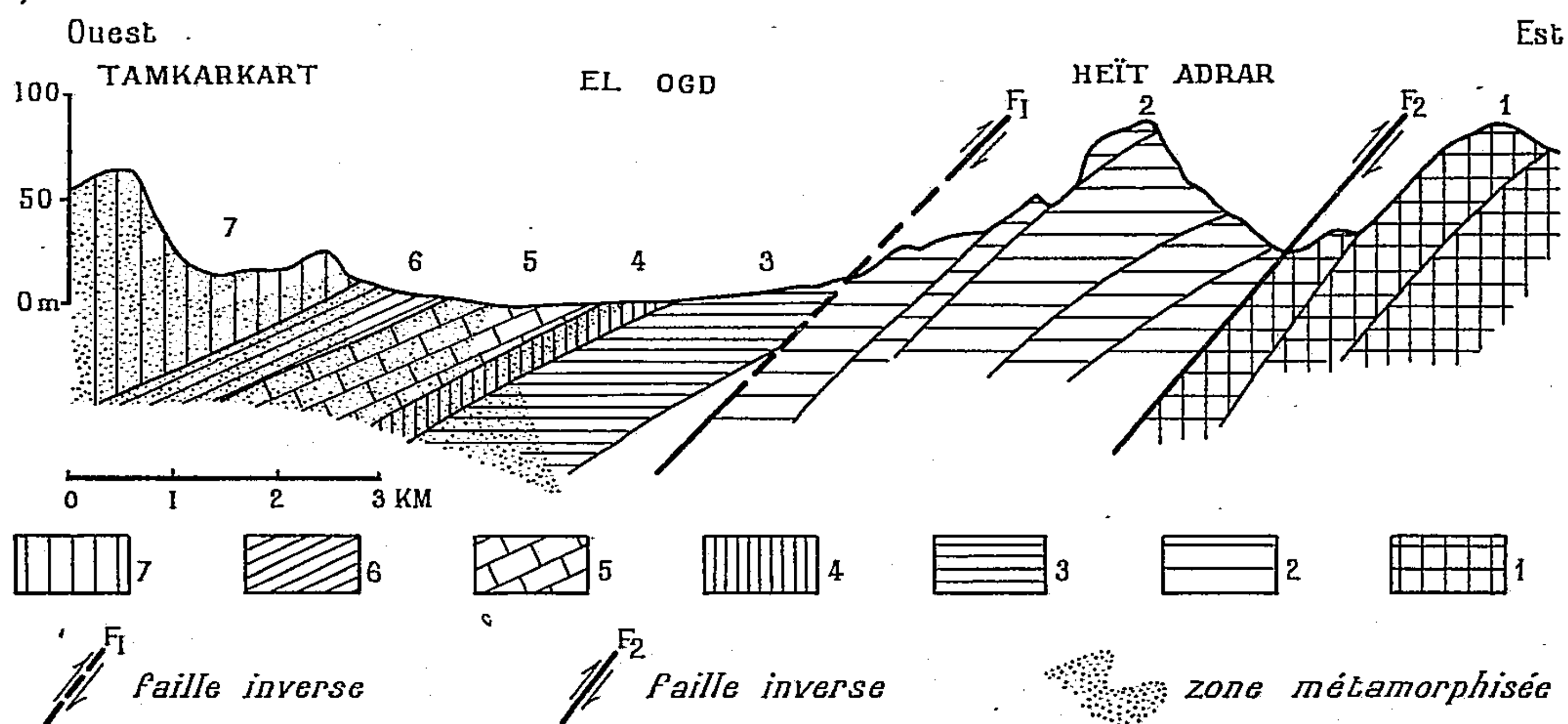
En conclusion : *la succession des formations métamorphiques est analogue à celle du « Primaire » non métamorphique.*

Métamorphisme. — Toujours léger (micaschistes supérieurs), le métamorphisme décroît, mais irrégulièrement, de l'Ouest à l'Est. Ce n'est pas tant l'intensité du phénomène qui diminue que son extension, chaque formation successive montrant de moins en moins de bancs métamorphiques. De plus, cette transformation est sélective et s'étend beaucoup plus à l'Est pour les schistes, par exemple, que pour les grès. Ce métamorphisme ne peut donc être un critère de séparation de deux séries, et dans une même formation, on peut passer insensiblement d'une roche métamorphique à une roche non modifiée.

Tectonique. — Dans Tamkarkart et dans le Dévonien du Heït Adrar, non seulement les grandes directions de plis, mais encore les moindres virgations, se reproduisent fidèlement. L'étude de ces directions de plissements, ainsi que celle de la diaclasation indique une même et unique direction de poussée : Sud-Ouest, Nord-Est, pour les deux ensembles.

Enfin la faille inverse F 2, indispensable pour expliquer la succession des formations, est elle aussi caractéristique de la structure courante du Tagant, comme à l'Ouest de la coupe, entre 1 et 2, et due à une tectonique post-dévonienne.

On peut donc tenir pour prouvé que la tectonique de Tamkarkart est contemporaine de celle de Heït Adrar, et post-dévonienne.



Cet ensemble d'observations permet d'interpréter les formations de Tamkarkart, non comme une Série précambrienne recouverte en discordance par du Primaire, mais comme un faciès métamorphique de ce « Primaire ». On est donc conduit, en conservant l'assimilation de ces formations à la Série de Bakel-Akjoujt à donner un âge primaire (cambro-ordovicien) à cette Série [1]. Il est intéressant de signaler que cette opinion avait été exprimée dès 1931 par J. Malavoy [3].

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) L. Renaud, *Le Précambrien du Sud-Ouest de la Mauritanie et du Sénégal oriental* (*Thèse*, Clermont-Ferrand, 28 juillet 1958).

(2) A. Blanchot, *Le Précambrien de Mauritanie occidentale* (*Thèse*, Nancy, *Bull. Dir. Mines A. O. F.*, n° 17, Dakar, 1955).

(3) J. Malavoy, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 184.

(*Service de Géologie et Prospection minière de Dakar.*)

GÉOLOGIE. — *Le style tectonique du dôme de Remollon près de Gap (Hautes-Alpes)*. Note de MM. **Reynold Barbier** et **Olivier Gariel**, transmise par M. Léon Moret.

La structure du « dôme de Remollon » est beaucoup plus complexe que ne le laissent supposer les études antérieures. Sa caractéristique principale est un grand affaissement médian, de direction Nord-Sud, où le cristallin d'Avançon « poinçonne » le Lias effondré. L'intervention de plusieurs phases tectoniques successives est nécessaire pour expliquer cette structure *a priori* paradoxale.

Dans ses grandes lignes la région comprise entre Gap et la Durance avec ses auréoles concentriques de terrains alternativement durs et tendres et ses deux pointements cristallins, justifie tout à fait son appellation classique de « dôme de Remollon ».

Mais, en fait, le trait tectonique majeur de cette zone consiste en un *effondrement médian*, grossièrement Nord-Sud, passant paradoxalement par les deux pointements cristallins et séparant le « dôme » en deux coupoles distinctes, elles-mêmes fortement fracturées.

La limite ouest de cet effondrement part, au Nord de La Batie-Neuve, ceinture les gypses du Laus et aboutit, en s'atténuant, au ravin de l'Hermitane au Nord-Nord-Ouest de Remollon dont elle limite le cristallin vers l'Ouest pour rejoindre ensuite les gypses de Rochebrune en direction de Turriers.

La limite ouest est plus diffuse du fait du relais de divers accidents mais vient de l'Ouest de Montgardin au Nord, pour passer à la bordure est des gypses de Saint-Étienne-d'Avançon; elle est ensuite difficile à suivre dans les pentes boisées et couvertes de moraines, mais reparaît finalement en bordure ouest du Trias de Théus.

Entre ces deux accidents, le Lias inférieur est assez abaissé mais néanmoins présent au Nord de Remollon. Mais plus au Nord l'effondrement devient de plus en plus prononcé, amenant juste près de Saint-Étienne-du-Laus des marnes domériennes contre le noyau cristallin et sa couverture triasique; la structure symétrique se retrouve au Nord, où le Domérien d'Avançon, plongeant au Nord-Ouest, vient au contact du même noyau sans interposition de Lias inférieur pourtant très épais (au-dessus de ce Domérien, la série effondrée se poursuit ensuite jusqu'aux terres noires affleurant à 2 km au Sud de la Batie-Neuve).

Ajoutons enfin qu'à l'Est d'Avançon (Bois du Roi) et près du Laus, le Lias inférieur plonge, de part et d'autre, vers l'intérieur du dôme soulignant bien la structure centrale effondrée que nous venons de décrire.

Quant au noyau central cristallin, il est surmonté d'une série très tranquille et subhorizontale de grès puis de dolomies des Trias inférieur et moyen partout limités par des cassures qui s'avèrent à peu près verticales lorsqu'elles sont visibles.

Dans la moitié est du dôme, de nombreuses fractures interviennent mais nous n'avons pas eu la possibilité d'en faire l'étude détaillée.

Par contre, dans la moitié ouest, on peut mettre en évidence, à côté d'innombrables cassures de détail, deux types d'accidents principaux : *de grandes failles plus ou moins radiales* débitant le dôme en secteurs souvent à peu près triangulaires présentant chacun une tectonique de détail un peu particulière; *des failles en touches de piano*, grossièrement perpendiculaires aux précédentes et, par conséquent, parallèles aux couches.

Le bloc le plus simple est limité au Sud par la Durance et au Nord par une faille sensiblement Est-Ouest passant vers Tourond : les couches y sont en auréoles régulières autour du môle de Lias inférieur de la montagne de Saint-Maurice (accidentée seulement de deux failles et d'un repli synclinal entre elles, bien visible au Serre-des-Peyrots près de Remollon).

Le deuxième bloc est limité au Nord par une faille partant à l'Ouest d'Avançon et passant un peu au Sud de Rambaud; sa tectonique de détail, particulière, correspond surtout à des replis (l'un anticlinal, l'autre synclinal) redoublant la corniche de calcaires de l'Aalémien moyen.

Le dernier bloc, limité à l'Est par la grande faille de la Batie est lui-même subdivisé par un accident radial partant du Nord-Est du Laus en direction de la Batie-Vieille. Dans les deux cas, on observe à l'intérieur des blocs des redoublements par failles longitudinales en touches de piano, bien soulignés par l'existence de plusieurs corniches du Lias supérieur ou même du Bajocien. Il y a lieu de noter que le sens du phénomène est un effondrement vers le centre du dôme (la corniche bajocienne, par exemple, se retrouve, très abaissée, au Sud du village des Santons) et non un relèvement comme on pourrait s'y attendre.

Comment est-il possible de relier logiquement entre eux tous ces faits souvent apparemment contradictoires ? C'est ce que nous allons tenter brièvement en faisant appel, comme il y a lieu de le faire presque toujours dans les cas de structures complexes, à plusieurs phases tectoniques successives.

La première est une phase de striction aboutissant au bombement du dôme : elle est soulignée, tout autour de celui-ci, par la transgression des couches nummulitiques (priaboniennes ou oligocènes) sur les « terres noires » (*voir* feuille Gap au 80 000e); elle date donc de l'Éocène inférieur ou moyen. Il est probable qu'une partie au moins des failles radiales date de cette époque ainsi que l'axe anticlinal presque Est-Ouest : dôme de Remollon, Bajocien d'Embrun et granite du Plan de Phasy.

La deuxième nous apparaît comme une phase de distension : elle a provoqué l'effondrement médian du dôme et sans doute aussi les failles en touche de piano qui abaissent aussi les couches du demi-dôme ouest vers le centre. Elle doit être contemporaine de la période de subsidence du Nummulitique.

La troisième phase est évidemment alpine mais peut se décomposer en deux stades. Le premier (sans doute oligocène) se traduit par un rejeu du bombement antérieur presque Est-Ouest correspondant à l'érosion des grès nummulitiques (du Champsaur ou d'Annot) entre Drac et Ubaye. Le deuxième, (probablement en partie miocène, puisque l'oligocène est intéressé par ces accidents) provoque l'arrêt des nappes et les grands décollements des écailles de Digne et de leurs annexes. Dans le dôme lui-même, elle correspond à de nombreux accidents de détail, mais surtout à l'emboutissement du demi-dôme oriental dans le demi-dôme occidental, se traduisant par l'allure courbe de la grande dislocation La Batie-Le Laus-Remollon et le style légèrement chevauchant qu'elle prend par places (contact ceinturant le Bajocien au Nord d'Avançon en particulier). Elle s'accompagne aussi de l'extravasion des gypses du Laus et d'Avançon entraînant des blocs de dolomies du Muschelkalk.

Quant à l'apparition du bloc cristallin d'Avançon poinçonnant littéralement et paradoxalement le Lias effondré de la zone médiane du dôme nous pensons que son origine est autre étant donné la régularité parfaite de son tégument triasique. La mise en place de ce bloc est, pour nous, contemporaine de la surrection définitive du Pelvoux, donc tardive et peut-être même pliocène (comme, probablement, l' « extrusion » du Lias de Turriers à travers les terres noires).

Ainsi comprise, la tectonique complexe du dôme de Remollon, s'insère très bien dans le cadre général de la région, et s'accorde avec les idées émises récemment par M. Latreille (1957) sur les rapports entre le dôme et les nappes et J. Debelmas (1955) sur la mise en place tardive du granite du Plan de Phasy.

(1) J. Debelmas, *Les zones subbriançonnaise et briançonnaise occidentale entre Vallouise et Guillestre (Hautes-Alpes)* (*Mémoire Carte géol. France*, 1957).

(2) J. Goguel, *Bull. Carte géol. France*, 41, 1939, n° 202.

(3) M. Latreille, *Les nappes de l'Embrunais entre Durance et Haut-Drac*, 1957. *Thèse*, Grenoble (à paraître aux *Mém. Carte Géol. France*).

(4) P. Petiteville et R. Rivoirard, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 6, 1959, p. 139.

OCÉANOGRAPHIE. — *Le Plateau continental de la Méditerranée occidentale.* Note de M. **Jacques Bourcart**, présentée par M. Louis Fage.

Les opinions qui ont été émises sur l'origine du Plateau continental, trait universel de la géographie de la Terre, sont très variées et, en outre, cherchent à avoir un caractère général (1). Le problème, qui présente à la fois un intérêt océanographique, géologique et technique, peut être favorablement examiné dans une mer restreinte, mais très variée du point de vue de la nature de ses côtes, comme la Méditerranée occidentale. Les difficultés de sa solution proviennent de ce que les carottiers modernes ont de la peine à traverser les sables qui recouvrent la majeure partie du Plateau et, d'autre part, du manque de forages pétroliers en mer. L'établissement d'une nouvelle carte en courbes de niveau (2) et les résultats des dragages et carottages que le laboratoire de Géologie sous-marine de la Sorbonne a pu effectuer sur le rebord du Plateau et dans les vallées sous-marines, peuvent pourtant nous permettre d'y voir un peu plus clair.

Dans cette mer, bien que la rupture de pente qui termine le Plateau, se trouve toujours à peu près à la même profondeur, aux environs de 150 m, il existe pourtant, du point de vue structural, quatre types différents de Plateaux continentaux :

Le premier, celui du golfe du Lion, ressemble beaucoup de ce point de vue à celui de l'Atlantique entre New-York et la Floride : c'est un synclinal, ou plutôt un demi-synclinal, subsidant depuis le Secondaire et essentiellement fait de Miocène. A la fin de cette époque, il a été découpé par de grandes vallées, sous-marines aujourd'hui, qui se prolongent sur le continent et qui, dans leur partie supérieure, ont été remplies par les vases du Pliocène. Une dalle calcaire, datant du Quaternaire ancien, a recouvert le tout; c'est elle qui est responsable de la platitude du plateau. Au cours des grandes régressions de la fin du Pliocène et du milieu du Quaternaire, les vallées pliocènes ont été, au moins partiellement, recreusées : un nouveau, parfois, plusieurs ravins ont alors entaillé le remplissage de l'ancienne vallée. Le Plateau a ensuite été envahi, après une période d'émersion par une dernière transgression, contemporaine de la fusion des glaciers wurmiens. Celle-ci a déposé sur son bord une couche épaisse de coquilles *atlantiques* qui est connue aujourd'hui sur la presque totalité des côtes européennes de la Méditerranée occidentale et centrale. Cette lumachelle affleure actuellement entre — 150 et — 350 m. Elle est enfin recouverte par des sables résiduels, plus grossiers au large que vers la côte et, finalement, par des sables ou des sablons actuels qui proviennent de la terre.

Le second type de Plateau, par exemple celui qui s'étend de Cassis à Cannes, est très étroit et morcelé par des vallées sous-marines. Il est aussi partiellement recouvert par la dalle calcaire quaternaire et les sédiments

plus récents; mais une série de reliefs paléozoïques ou granitiques en ont été dégagés sur le bord du large. Ce sont les débris d'un massif qui a été élevé et qui joignait, avant son morcellement par les disjonctions du Pliocène, la Corse à la Chaîne des Maures.

Le troisième type est représenté par les Plateaux très étroits de la Corse entre le cap Corse et Valinco. Ceux-ci sont entaillés dans de grandes coulées d'arènes pliocènes ou quaternaires et leur surface est une surface d'abrasion marine. Mais au Sud de Valinco, le Plateau qui unit la Corse à la Sardaigne (Plateau des Moines) est du premier type, constitué par les calcaires miocènes de Bonifacio. Vers le large, il est découpé en panneaux limités par des failles, qui sont d'autant plus inclinés qu'ils sont plus profonds.

Enfin, si l'on ne veut pas limiter le Plateau à une cote rigide, comme celle de — 200 m, mais à la rupture de pente qu'on appelle le Rebord, on peut concevoir qu'il existe un quatrième type : les baies ou golfes concaves, comme la baie des Anges, celle de Mostaganem et le golfe entre le cap Figalo et le cap Tres Forcas de Melilla. La grande conque de Nice, et probablement les deux autres, ont été d'abord remplies par des vases pliocènes, puis entaillées par de nombreux ravins, actuellement submergés.

Lorsque la pente générale au large du Plateau, est faible, les deltas sous-marins de fleuves comme le Chéliff ou l'Èbre font complètement disparaître le Rebord. Quand la pente est trop rapide comme dans la baie des Anges, cette accumulation de produits fluviatiles, essentiellement les sablons transportés par le Var, la franchissent sans s'arrêter pour se déposer seulement dans la plaine abyssale.

Il n'existe de Rebords nets que quand le Plateau est dû à une dalle et presque toujours sur les rives des canyons sous-marins. Au niveau des interfluves, l'aspect est plutôt en ligne brisée et la forme générale convexe. Naturellement, le Rebord n'existe pas si le substratum est fait de roches anciennes sculptées avant la première transgression.

Malgré les grandes différences qui séparent ces quatre types structuraux, il est impossible de dénier à tous les Plateaux continentaux deux caractères absolument généraux : ils sont toujours plats et unis, les reliefs rocheux antérieurs à leur formation en émergent rarement; ils se terminent à des profondeurs qui sont toujours du même ordre de grandeur. Il n'est donc pas possible d'y voir une ancienne surface continentale.

Comme les plaines côtières, se sont des zones de comblement où tout le relief a été enseveli par des dépôts, aplanis ensuite par l'action des vagues et des courants. Ces dépôts se maintiennent jusqu'au moment où l'inclinaison de la Pente continentale est suffisante pour qu'ils soient entraînés vers les plaines abyssales; la verticalité du Rebord provient de ce qu'il est toujours rajeuni par des éboulements. Quant au fait que celui-ci est souvent rectiligne, la raison en est que, très vraisemblablement, la Pente continentale représente un abrupt de faille, celle qui au pied de la Pente, sépare

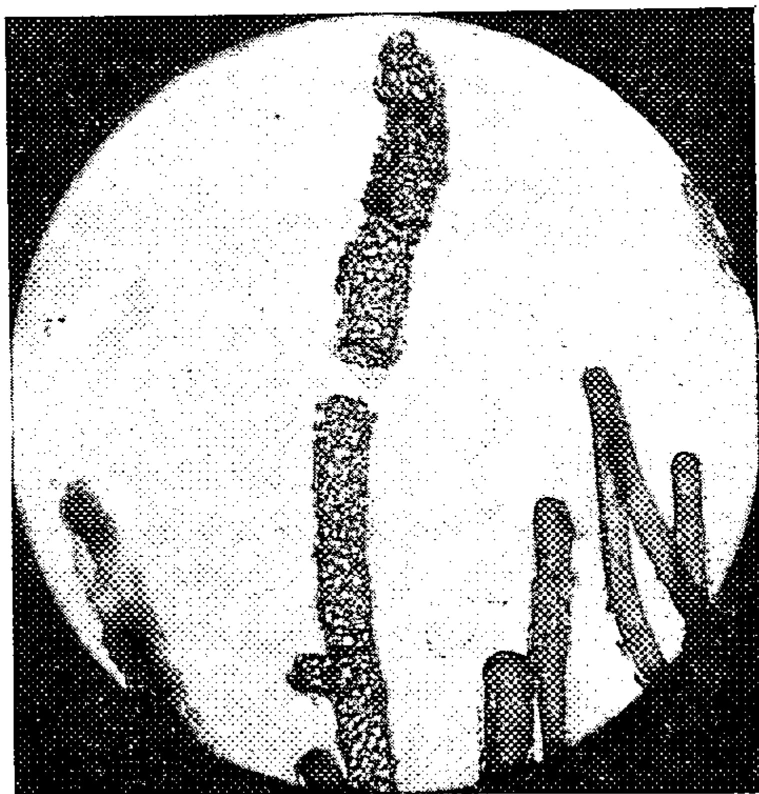
le Précontinent de la partie proprement océanique du fond : le premier est granitique ou sédimentaire, la seconde probablement basaltique. Le plan de faille aurait été modelé par l'érosion continentale pendant toute la période régressive de la fin du Miocène. Mais la partie inférieure de cette zone de fracture ne peut être directement observée, mais seulement décelée par les méthodes indirectes de la géophysique. En effet, un talus de produits terrigènes la dissimule entre 2 000 et 2 600 m dans la Méditerranée occidentale comme dans l'Atlantique.

(1) F. P. SHEPARD, *Submarine geology*, New-York, 1948, Harper and sons.
(2) *Carte de la Méditerranée occidentale* établie par G. ÉNARD sous la direction de J. BOURCART à l'échelle de 1/1 000 000, 1959; Musée Océanographique de Monaco.
(3) Dans le golfe du Lion, c'est exactement la corde de l'arc.

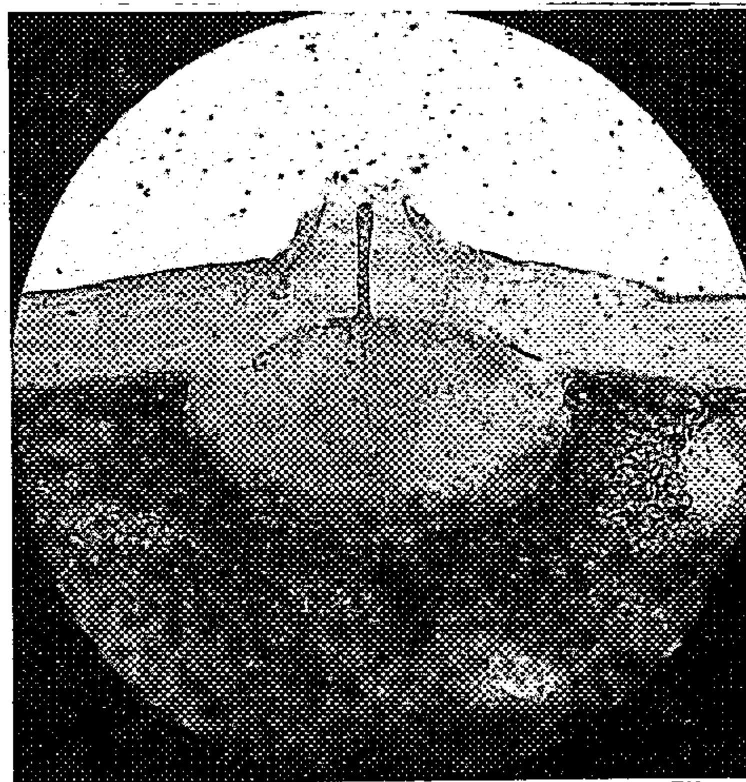
ALGOLOGIE. — *Observations morphologiques et caryologiques relatives à la reproduction chez le* Siphonocladus pusillus, (*Kütz.*) *Hauck*, *Siphonocladacées, en culture.* Note de M. **Sigurdur Jónsson** et Mme **Simone Puiseux-Dao**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le *Siphonocladus pusillus*, diplonte, se reproduit asexuellement par de grosses zoospores biflagellées ; il semble pouvoir aussi donner en même temps des gamètes.

De très jeunes échantillons (quelques millimètres) de *Siphonocladus pusillus* rapportés de Villefranche-sur-Mer en juillet 1959 se sont développés au laboratoire à Paris jusqu'à atteindre plusieurs centimètres de longueur. Les conditions de culture sont les suivantes : solution nutritive (eau de mer enrichie en nitrates et phosphates et additionnée d'une décoction de terre), température : (30° C), lumière (4 000 lux), photopériode (12-12). En août, les Algues avaient l'aspect normal des plantes adultes dans la nature.



Photographie I



Photographie II

Siphonocladus pusillus

Photographie I. — Articles de *Siphonocladus pusillus* ; à droite et à gauche, stades végétatifs ; au milieu, stade réticulé précédant le zoïdogénèse

Photographie II. — Appareil de déhiscence ; sous la membrane surélevée en un cône perforé se distingue un dôme cytoplasmique totalement dépourvu d'organites et surmonté d'une flèche. Sous la flèche se remarquent trois baguettes réfringeantes, légèrement courbes.

Dans cette espèce, J. Feldmann [1] a découvert une reproduction par zoïdes biflagellés de deux types, différant par la taille; ces zoïdes prennent naissance dans certains articles après contraction du cytoplasme en réseau, ils sortent par plusieurs orifices circulaires formés au cours de la zoïdo-

genèse. De plus, S. Jónsson (2) a décrit une multiplication végétative par bouturage d' « éléments ségrégatifs », portions de thalle de dimensions variables.

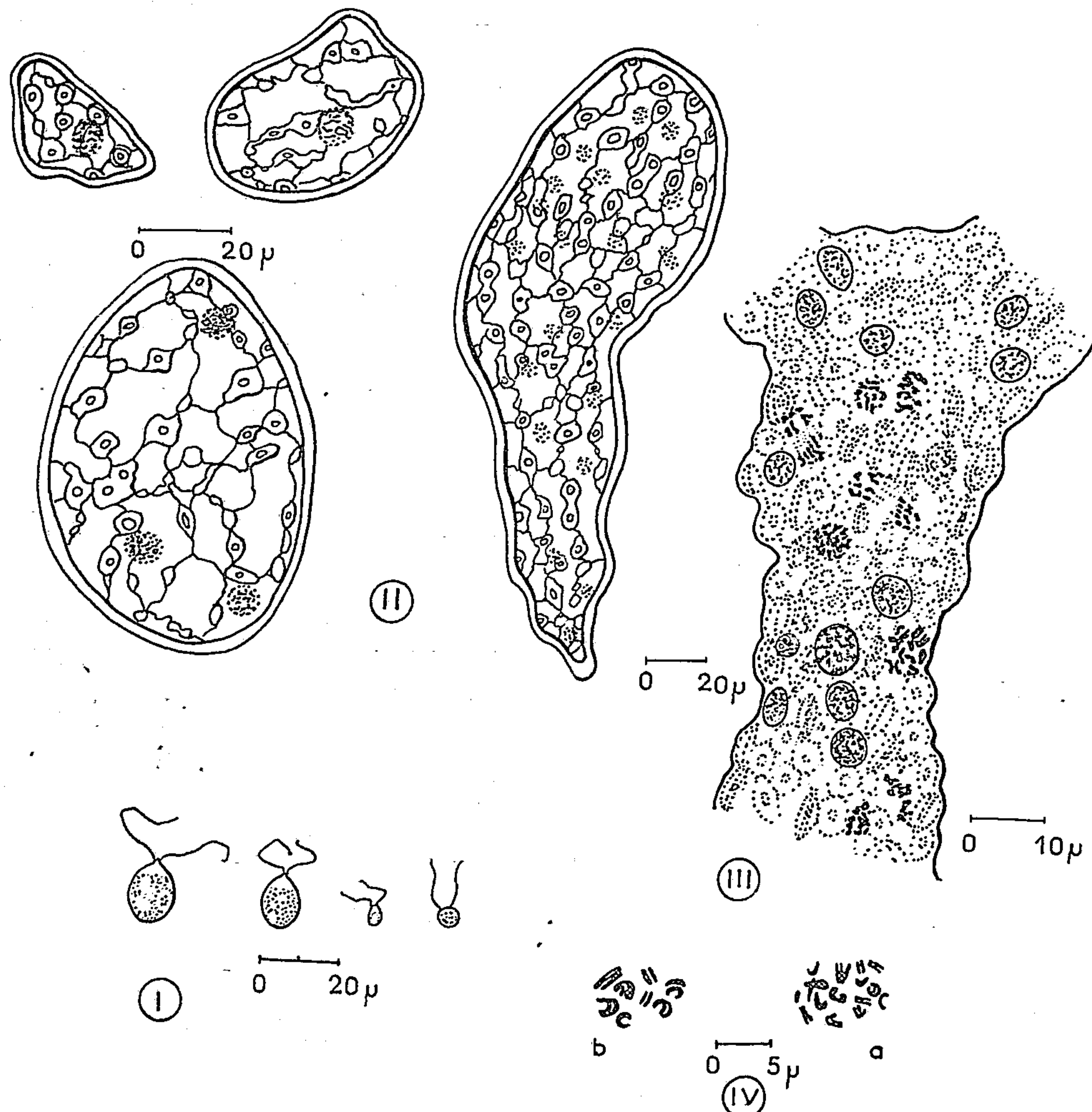


Fig. 1. — Zoïdes biflagellés des deux catégories.
Fig. 2. — Plantules provenant de la germination directe des gros zoïdes, 4 stades successifs.
Fig. 3. — Portion de cytoplasme vue en coupe optique dans un article au stade « réticulé ». Les divisions nucléaires sont totalement asynchrones.
Fig. 4. — *a*. Mitose : métaphase ;
b. Méiose : fin de prophase.

Vers la mi-août, après une croissance rapide, certains articles terminaux de *Siphonocladus* ont pris un aspect réticulé tout à fait caractéristique (photographie I); cette réticulation qui est pariétale, débute par la zone apicale et s'étend peu à peu vers la base. En moins de 24 h, le cytoplasme se fragmente en éléments qui se transforment en zoïdes biflagellés mobiles dans l'article (*fig.* 1). Ceux-ci sortent par des orifices complexes de structure remarquable qui offrent des analogies avec ce qui a été observé au niveau

de l'appareil apical de certains Ascomycètes. Chaque ouverture se présente comme un cône membranaire dont la partie axiale se perfore; sous ce cône, le cytoplasme forme un dôme totalement dépourvu de plastes, de noyaux et autres organites, dôme lui-même surmonté d'une flèche cytoplasmique; cet appareil semble posséder quelques aiguilles réfringentes qui pourraient jouer le rôle de baguettes de soutien (photographie II).

Les premiers zoïdes apparus sont très volumineux, biflagellés, pourvus d'un seul noyau et d'un appareil plastidial contenant de nombreux pyrénoïdes et un stigma. Après une nage rapide, de durée relativement courte (1 à 4 h), au cours de laquelle se décèle un phototactisme positif net, ils se fixent et germent en plantules analogues à l'Algue dont ils sont issus (*fig.* 2). Ces gros zoïdes ne sont pas les seuls à se former; dans le même article, après leur apparition, sont visibles d'autres éléments biflagellés de structure semblable mais beaucoup plus petits (*fig.* 1). Aucune copulation n'a été observée si bien qu'il est difficile de qualifier ces organismes.

Toutefois, les observations caryologiques sur le matériel fixé au mélange de Karpetchenko et coloré suivant la technique de Feulgen donnent quelques indications. Lors de la formation des zoïdes, de nombreuses mitoses sont visibles de type banal, le nombre des chromosomes voisine 16; les divisions sont totalement asynchrones et témoignent de l'indépendance des noyaux les uns vis-à-vis des autres (*fig.* 3). De plus, au milieu de ces divisions nucléaires, en général avant la réticulisation du cytoplasme, se trouvent aussi quelques figures de méiose, qui produisent des noyaux à 8 chromosomes (*fig.* 4). Les éléments reproducteurs se délimitent autour des noyaux. Au cours de la germination directe et immédiate des plus gros zoïdes, l'activité nucléaire reprend rapidement et l'on observe de nombreuses mitoses; les noyaux possèdent sans aucun doute 16 chromosomes et l'on peut affirmer qu'ils sont diploïdes : les gros zoïdes sont par là même des *zoospores*. Par contre les quelques méioses doivent être à l'origine des petits zoïdes qui seraient des gamètes, mais nous n'avons pu suivre leur évolution ultérieure.

Il est permis de penser que le *Siphonocadus pusillus* est un *diplonte* capable de se multiplier végétativement par grosses zoospores biflagellées, capable aussi de donner naissance à des *gamètes* après réduction chromatique. Les conditions de culture ont pu favoriser l'apparition des deux types de zoïdes à la fois dans le même article.

(1) *Soc. Phycol. Fr.*, 1, 1955, p. 10-11.
(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1943.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'ultrastructure des chromosomes prophasiques méiotiques de quelques Orchidées.* Note de M. **Robert Chardard**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans les noyaux de quelques Orchidées, au début de la prophase méiotique, on distingue des formations simples et doubles, ces dernières analogues à celles qui existent dans l'axe des chromosomes de divers animaux et nommées « chromosomal-core », ou « Synaptinemal complex ». C'est la première fois que de tels éléments sont décrits dans la cellule végétale.

Matériel et technique. — Les anthères des Orchidées suivantes : *Aerides Houilletianum* [1], *Cœlogyne barbata, Oncidium splendidum, Aerides falcatum* [2], ont été disséquées, fixées dans l'acide osmique à 1 % tamponné suivant Palade à un pH compris entre 7 et 7,4, et traitées suivant une méthode déjà indiquée [3].

Moses [4] le premier a reconnu, dans les chromosomes de la prophase des spermatocytes primaires d'Écrevisse, une structure axiale — « chromosomal-core » — qu'il décrit comme une baguette entourée par des écailles osmiophiles concentriques.

Fawcett [5] retrouve une structure analogue dans les spermatocytes du Pigeon, du Chat et de l'Homme, et l'interprète non comme une formation cylindrique, mais plutôt comme un ruban constitué par trois fibrilles parallèles, deux externes denses et épaisses, une centrale, plus fine.

Sotelo et Trujillo-Cénoz [6] opérant sur des spermatocytes primaires de Rat, de Poisson et d'Opilion, font des observations qui sont en accord avec celles de Fawcett.

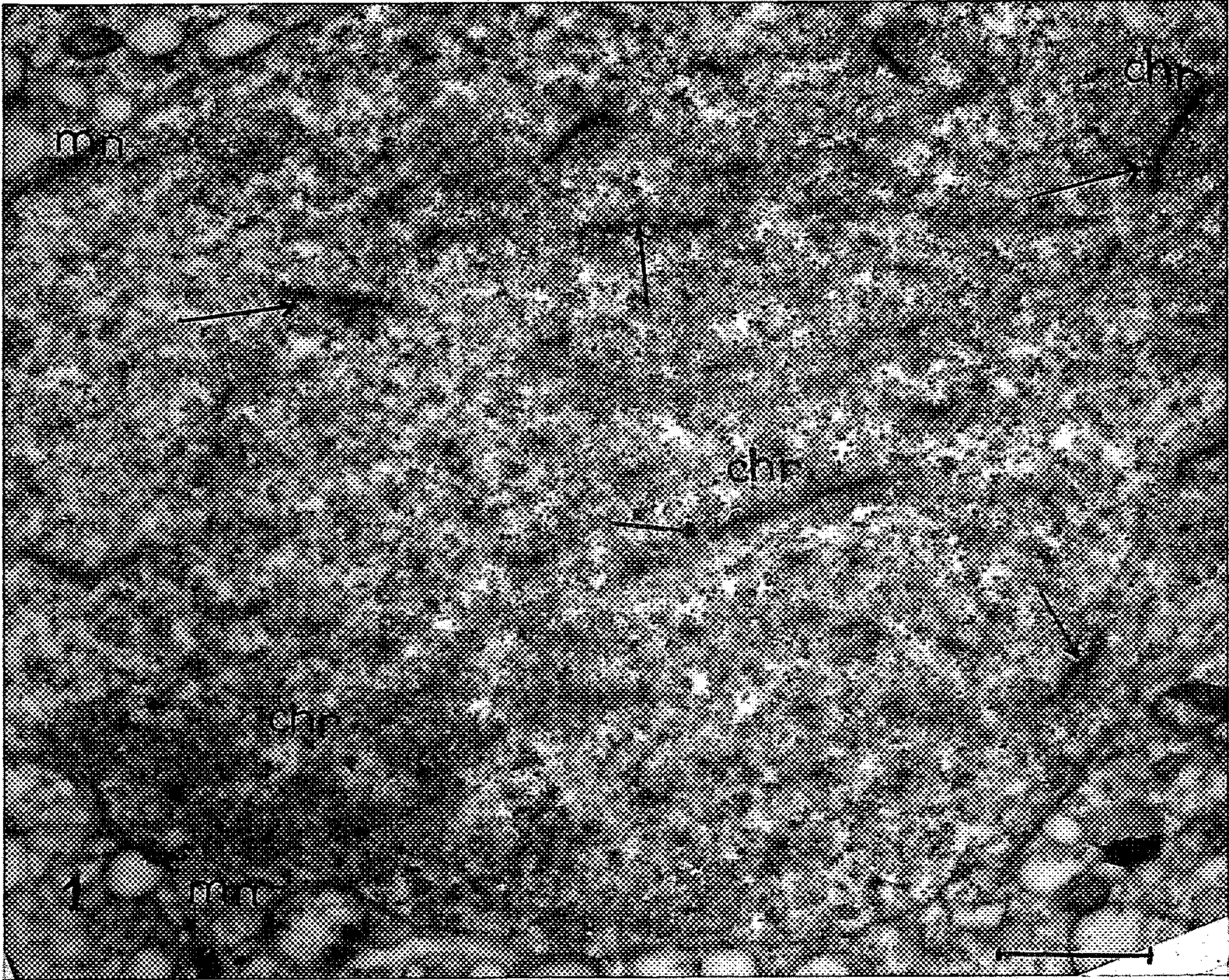
EXPLICATION DES FIGURES.

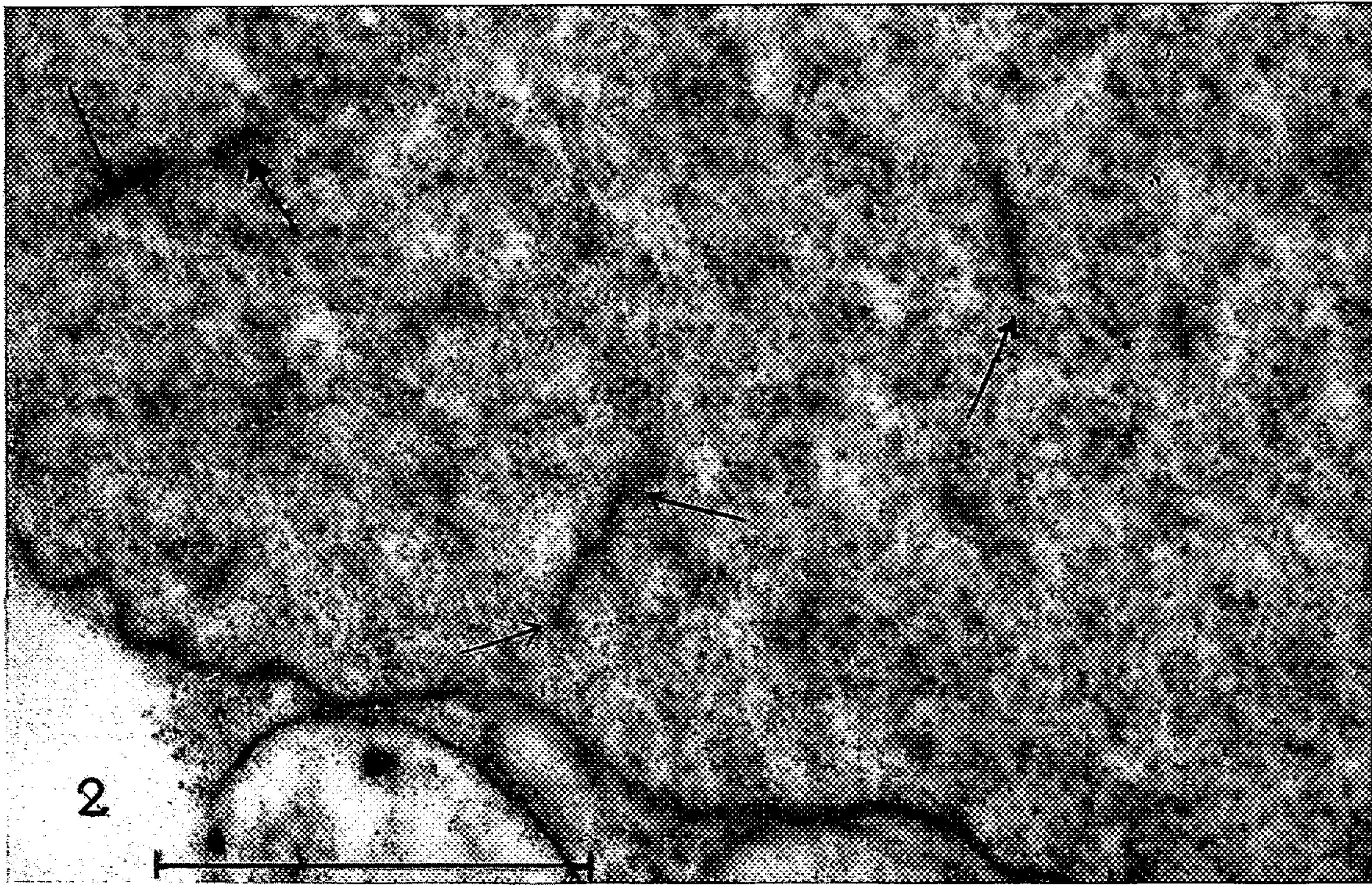
Fig. 1. — *Aerides falcatum.* Cellules-mères des grains de pollen. Les chromosomes (chr) se remarquent sur un fond plus clair. Dans les chromosomes de nombreuses formations filamenteuses simples, coupées plus ou moins longitudinalement (flèche). m. n., membrane nucléaire. (G × 17 500).

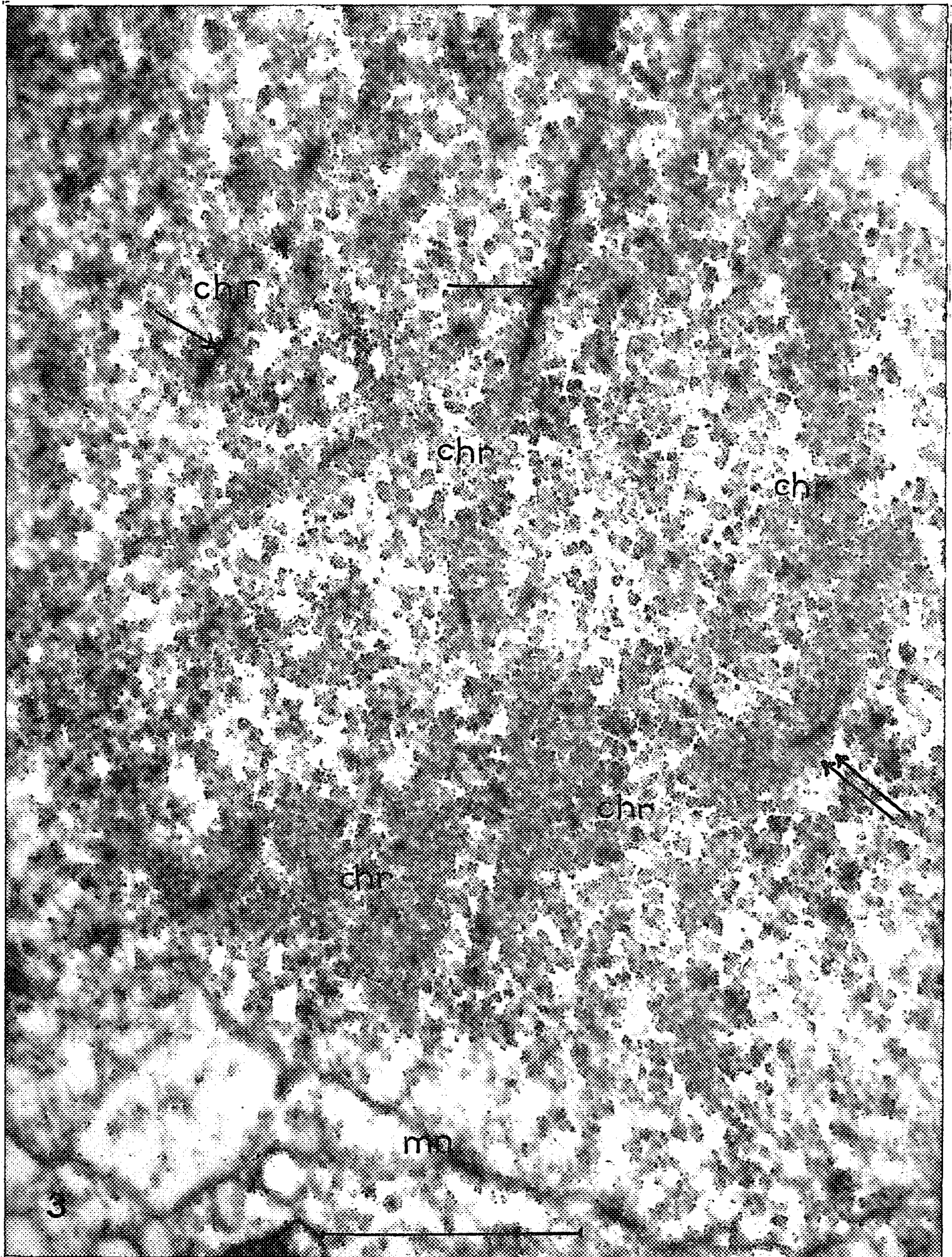
Fig. 2. — *Oncidium splendidum.* Exemple de formations simples (flèche) où la zone périphérique est peu développée. Elles sont constituées par un axe dense, osmiophile, entouré d'une zone périphérique moins osmiophile. (G × 47 500.)

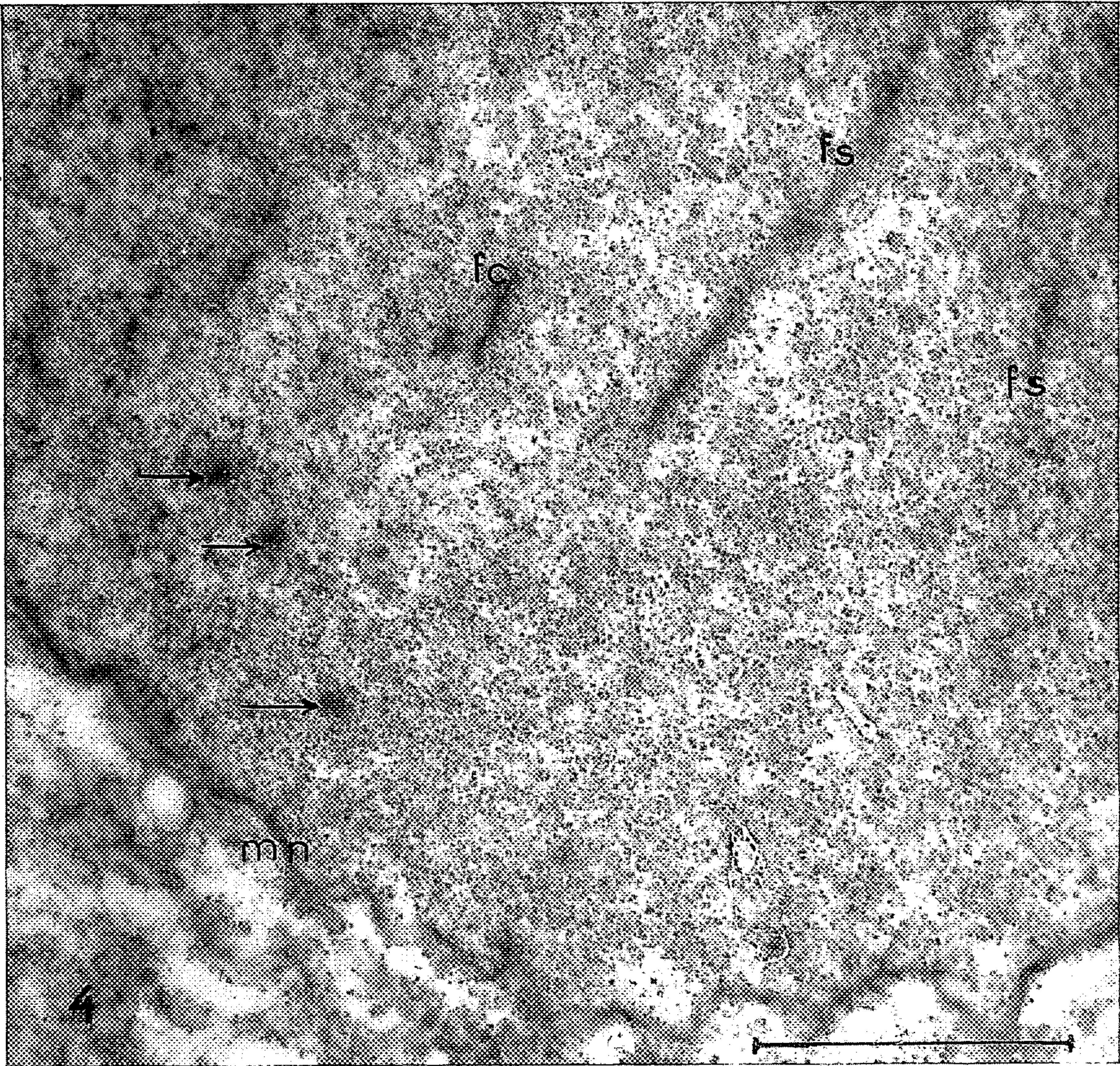
Fig. 3. — *Aerides falcatum.* Chromosomes (chr) montrant des formations simples coupées longitudinalement, certaines axiales (une flèche), d'autres excentriques (deux flèches). L'aspect clair du fond nucléaire sur lequel se détachent les chromosomes sombres n'est pas dû à une mauvaise fixation, mais à ce stade de la division, la chromatine, dans cette espèce, se sépare plus nettement qu'ailleurs du contenu nucléaire. m. n., membrane nucléaire. (G × 43 500.)

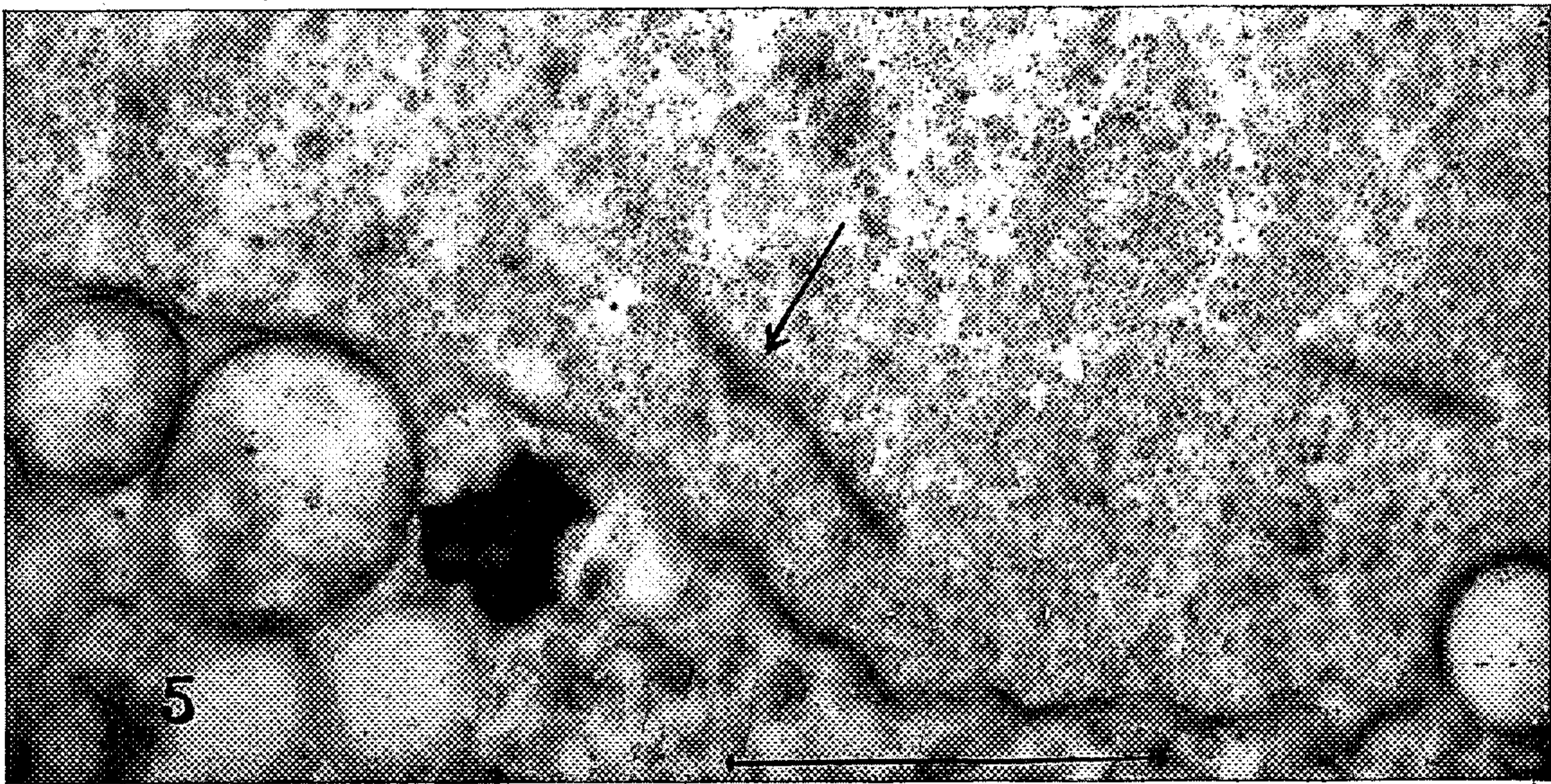
Fig. 4. — *Oncidium splendidum.*
Formations simples coupées longitudinalement et transversalement.
F. C., formations doubles. (G × 41 500).

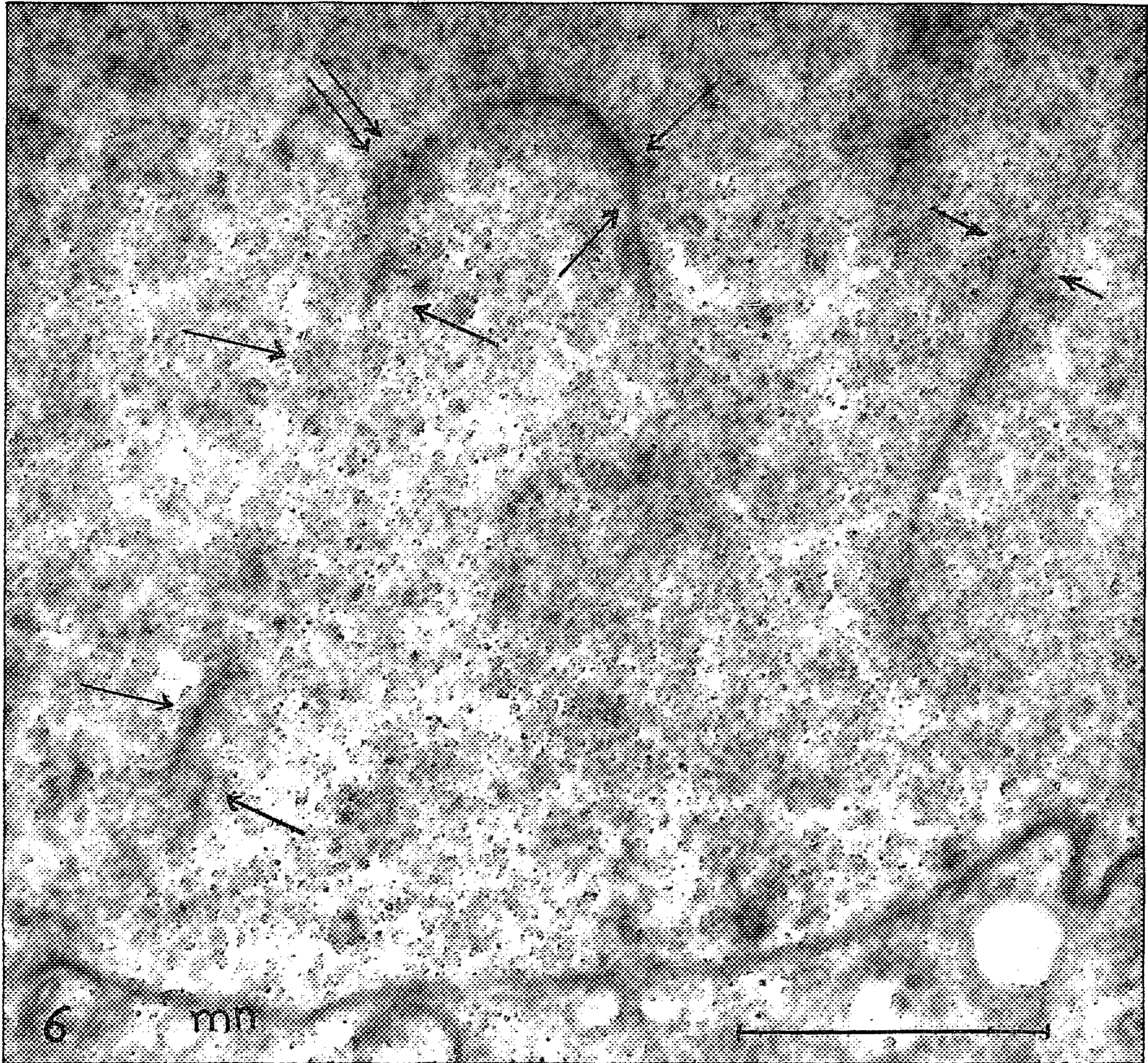

chr
mn
chr
chr
1
mn


2


chr
chr
chr
chr
chr
mn
3


fs
fc
fs
mn
4


5


6
mn

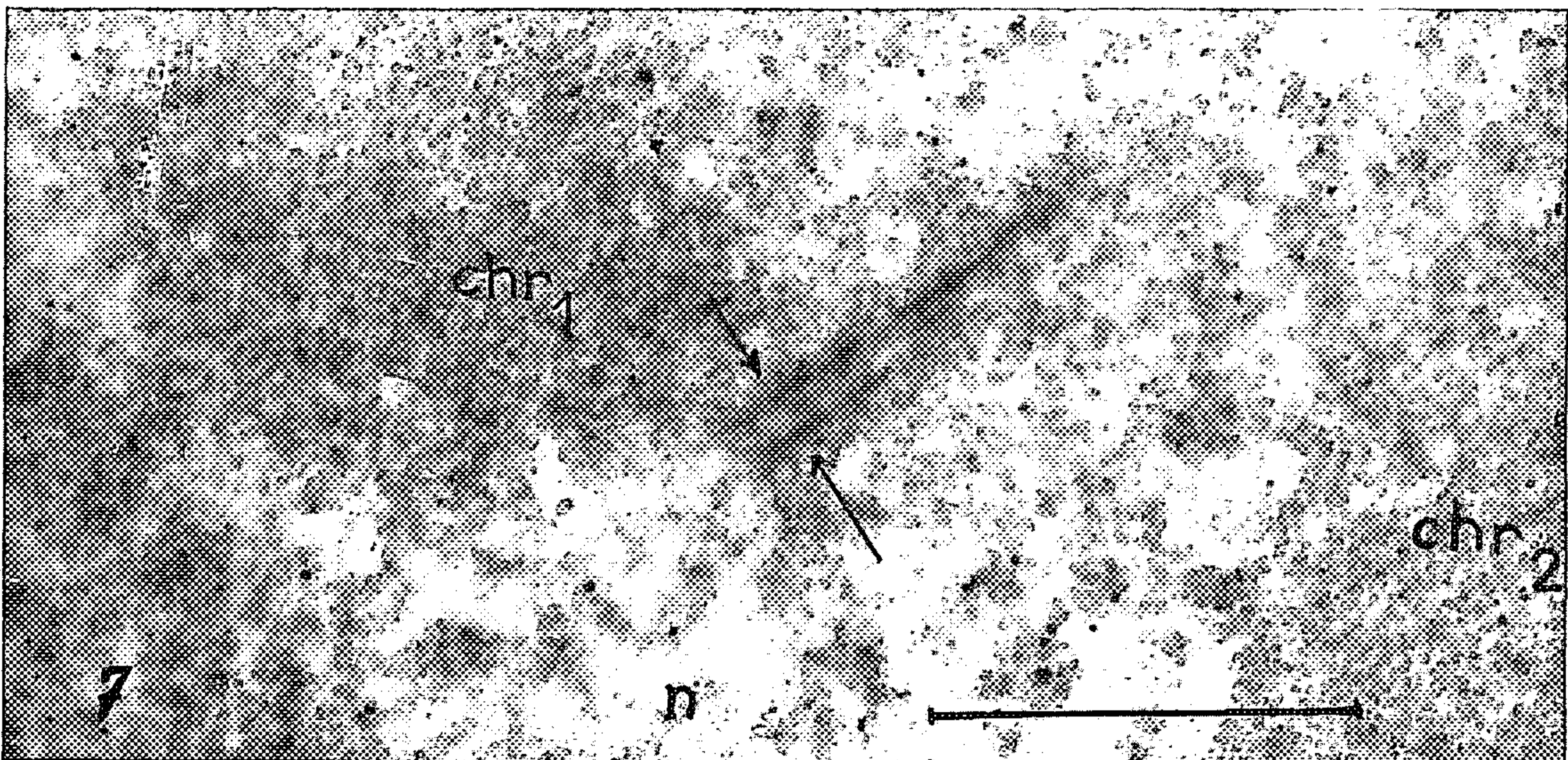

chr1
chr2
7
n

Fig. 5. — *Oncidium splendidum.* Autre cas de formations simples où semble exister une structure périodique (flèche). Le matériel fibrillaire entourant l'axe est ici (comme dans la figure 4) peu abondant. (G × 41 500.)

Fig. 6. — *Oncidium splendidum.* Formation double (F. C.) arquée où les deux axes ne sont pas visibles sur tout leur parcours, mais semblent se relayer. Structure périodique visible (double flèche). *A droite* de la figure, autre formation (flèche), double seulement dans la partie supérieure. (G × 41 500.)

Fig. 7. — *Oncidium splendidum.* Exemple de formations doubles où les deux axes sont parallèles; on remarquera que cette formation se trouve dans la partie marginale du chromosome chr_1. n, fond nucléaire clair. (G × 41 500.)

Moses [7], de nouveau, prenant comme matériel des spermatocytes primaires de Salamandres, a retrouvé des formations analogues à celles de Fawcett. Mais cette fois il détermine avec certitude le stade : synapsis. Il pense donc que les structures décrites sont des structures composées, résultant de l'appariement des chromosomes homologues en synapsis et au terme « chromosomal-core », précédemment donné, il préfère celui de « synaptinemal complex ».

Cependant, G. Bopp-Hassenkamp [8] n'a pas observé de telles dispositions dans le noyau de *Lilium candidum*, au stade pachytène.

Observations. — Nous avons trouvé, dans les noyaux prophasiques d'anthères d'Orchidées, des formations osmiophiles denses, d'apparence filamenteuse qui sont dans l'axe des chromosomes méiotiques. C'est la première fois que de tels éléments sont décrits dans les noyaux végétaux.

Chez les différentes espèces animales, les auteurs n'ont découvert que des formations complexes (« synaptinemal complex » de Moses) correspondant au synapsis (la détermination exacte du stade n'a pas toujours été faite par les autres auteurs).

Nous avons retrouvé ce stade, mais nous avons constaté en outre des formations *simples* qui n'avaient pas encore été observées (*fig.* 1, 2, 3 et 4). Ces dernières se présentent comme un axe osmiophile très dense, de 350 à 500 Å de large, situé au sein d'une zone moins osmiophile formée par l'accumulation de fibrilles très fines et très serrées et qui représente le chromosome. Cet axe se trouve généralement au centre du chromosome, mais il peut quelquefois être excentrique (*fig.* 3). Il n'est pas nettement délimité et il est en contact étroit avec les fines fibrilles de la zone qui l'entoure. On y décèle parfois une structure périodique (*fig.* 5 et 6). Celle-ci est-elle due au départ des fibrilles qui entourent les axes ? On remarquera que la formation est souvent « épineuse » et ressemble ainsi à un « rince-bouteilles ».

Les structures *complexes* (*fig.* 6 et 7) sont formées par l'association de deux des structures précédemment décrites. Ce sont des formations osmiophiles, analogues au « synaptinemal complex » de Moses. On notera cependant qu'elles sont toujours paires et qu'il n'y a pas ici de ligne médiane (dont la réalité est d'ailleurs douteuse). L'épaisseur de chaque formation

est de 200 à 250 Å et la distance qui les sépare est de 700 Å. Elles sont soit parallèles, comme dans le cas de la figure 7, soit discontinues et semblant se relayer (*fig.* 6). On peut penser que la structure entière a un cours onduleux et qu'il y a un changement fréquent de plans de chaque filament.

Nous préciserons que ces formations existent au pachytène et au stade de la première contraction ou synizesis, qui correspond à un synapsis comme Eichhorn (9) l'a d'ailleurs montré chez les Linaires.

(1) Ce matériel nous a été fourni par M. Lecoufle, Orchidéiste.
(2) Les trois autres espèces ont été fournies par les Serres du Muséum National d'Histoire naturelle.
(3) *Rev. Cyt. et Biol. végét.*, 19, 1958, p. 223-244.
(4) *Ibid.*, 2, 1956, p. 397-406.
(5) *J. Biophys. and Bioch. Cytol.*, 2, 1956, p. 403-406.
(6) *Exp. Coll. Res.*, 14, 1958, p. 1-8.
(7) *Ibid.*, 4, 1958, p. 633-638.
(8) *Protoplasma*, 50, 1959, p. 243-268.
(9) *Ibid.*, 13, 1952, p. 117-145.

(*Laboratoire de Médecine expérimentale du Collège de France et Laboratoire de Biologie végétale III, Sorbonne, Paris.*)

ZOOLOGIE. — *Premières recherches sur l'hybridation interspécifique à l'intérieur du genre* Sphæroma. Note (*) de M. **Robert Lejuez**, présentée par M. Louis Fage.

Sphæroma hookeri Leach et *Sphæroma monodi* Bocquet, Hœstlandt, Lévi, espèces bien distinctes, s'hybrident facilement au laboratoire. Les caractères morphologiques de leurs hybrides sont intermédiaires entre ceux des espèces parentes. Quelques-uns de ces caractères, relatifs notamment aux péréiopodes I de mâles jeunes, sont brièvement décrits.

Dans le cadre de mes recherches sur le polychromatisme des Sphéromes, indépendamment des études de systématique et de génétique formelle, j'ai été conduit à tenter des expériences d'hybridation, afin d'apprécier, à l'intérieur du genre *Sphæroma*, les parentés des différentes espèces vivant sur nos côtes. De nombreux hybrides interspécifiques ont ainsi été obtenus.

La présente Note se rapporte à l'étude de jeunes mâles hybrides issus de croisements entre *monodi* (de Luc-sur-Mer) et *hookeri* (du canal de Caen à la mer). L'hybridation entre ces deux espèces a été réalisée au laboratoire sans difficulté spéciale, en isolant des ♀♀ vierges d'une forme avec des ♂♂ de l'autre forme. Il faut cependant noter que le sens des croisements n'est pas sans influer sur les résultats; l'hybridation réussit presque toujours lorsque le croisement est effectué dans le sens ♀ *monodi* × ♂ *hookeri* : 10 croisements sur 12 ont réussi et donné 224 jeunes; dans le sens ♀ *hookeri* × ♂ *monodi*, deux descendances seulement ont été obtenues, pour 15 croisements réalisés; elles ont donné 78 jeunes.

Une étude morphologique complète de ces hybrides ne saurait trouver place ici, mais je signalerai ci-dessous quelques caractères illustrant l'aspect intermédiaire des hybrides de première génération.

La figure montre les ornementations du premier péréiopode chez les parents et ces hybrides. Monod ([1]) a insisté sur le grand intérêt systématique que présente la phanérotaxie du propodite. Chez *monodi*, en dehors de la grosse phanère pectinée de l'angle sterno-distal et de l'épine rostrale voisine, on trouve, sur la face rostrale, une rangée transversale distale de quatre à huit longues soies sub-parallèles; un chevelu de soies grêles couvre la face rostrale de l'article, en position sub-proximale. Chez des *hookeri* de même taille, les deux grosses phanères existent, mais la rangée transversale de soies distales et le chevelu sub-proximal sont absents. Les hybrides ont en commun avec leurs parents, les deux phanères principales, mais la rangée distale ne comprend que deux ou trois longues soies, et l'on ne trouve, sur un mâle de taille moyenne, que d'assez rares soies sub-proximales.

Le lobe du méropodite est beaucoup plus développé chez *monodi*, où il commence plus proximalement que chez *hookeri*; son aspect, chez les hybrides, est intermédiaire.

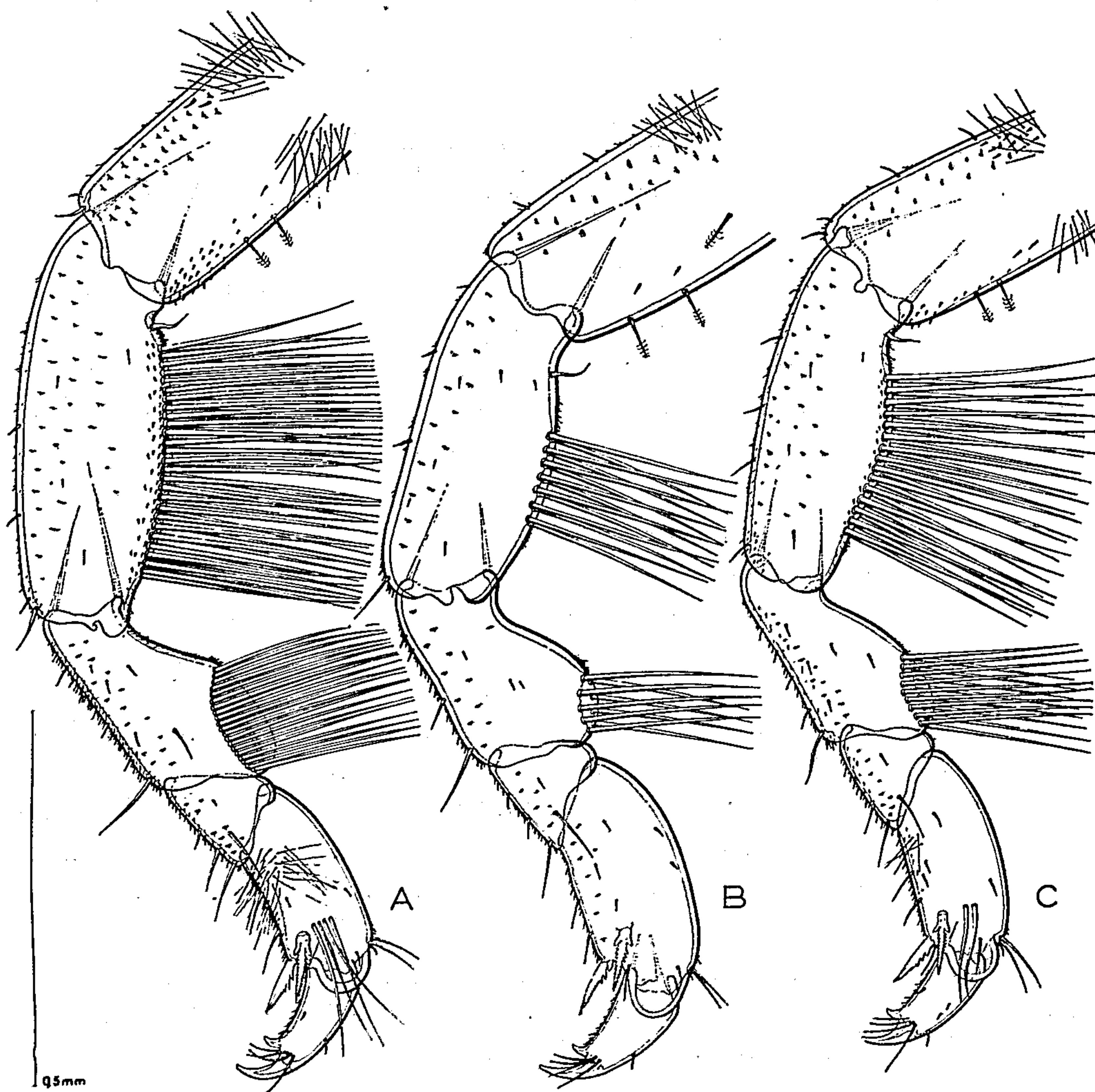


Fig. 1. — Péréiopodes I de jeunes mâles de *S. monodi* (A), *S. hookeri* (B) et des hybrides (C).

Les soies qui ornent les méro- et ischiopodites ont sensiblement même longueur chez les espèces parentes et les hybrides : elles sont glabres dans leur moitié basale, très finement plumeuses dans leur partie distale. Les parents et les hybrides diffèrent cependant par le nombre de soies que portent les deux articles : on en compte 10-12 pour le méropodite, 14-16 pour l'ischiopodite chez *hookeri*; elles sont beaucoup plus nombreuses chez *monodi :* le méropodite en porte 40-45, et l'ischiopodite 50-55. Chez les hybrides, le nombre de soies est intermédiaire entre celui des parents : 15-20 pour le méropodite, 25-30 pour l'ischiopodite.

Les basipodites, chez *monodi* et les hybrides, sont garnis, en position sub-distale de leur face tergale, de fines épines qui manquent aux *hookeri*.

Aux caractères distinctifs du premier péréiopode, s'ajoutent d'autres particularités morphologiques et biologiques. Le bord externe de l'exopodite des uropodes présente six à sept dents marginales chez *monodi* (²); il est lisse, examiné à l'œil nu, chez *hookeri;* il ne présente que quatre à cinq dents marginales chez les hybrides. Par l'allure générale de leur corps, les hybrides ressemblent beaucoup plus aux *hookeri* qu'aux *monodi :* il est possible de repérer sur le pléotelson, sinon deux carènes tergales nettes, du moins deux tubercules plus ou moins marqués, à la place qu'occupent les carènes chez *hookeri*.

En élevage, les hybrides offrent la même résistance que les *hookeri*, et le taux de mortalité des jeunes est très faible par rapport à celui des *monodi*.

L'hybridation de *Sphæroma monodi* et de *Sphæroma hookeri*, espèces indiscutablement distinctes, n'est d'ailleurs qu'un exemple des hybridations interspécifiques réalisables chez les Sphéromes : je préciserai, dans une prochaine publication, les caractères des hybrides obtenus entre *Sphæroma hookeri* et *Sphæroma rugicauda*.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(¹) *Mém. Soc. Sc. Nat. Maroc*, 3e partie; *Sphæromatidæ*, 29, 1931, p. 1-91.

(²) C. Bocquet, H. Hœstlandt et C. Lévi, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1864.

(Faculté des Sciences de Caen et Laboratoire maritime de Luc-sur-Mer.)

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE ET CYTOCHIMIE. — *Étude histoautoradiographique de l'incorporation de thymidine tritiée dans des cellules somatiques traitées vivantes par une désoxyribonucléase acide. Synthèse cytoplasmique d'acide désoxyribonucléique.* Note (*) de MM. **Maurice Chèvremont**, **Edgard Baeckeland** et Mme **Simone Chèvremont-Comhaire**, présentée par M. Robert Courrier.

Sous l'influence de la DNase acide utilisée, le pourcentage de noyaux « marqués » est diminué par rapport aux témoins. Mais, dans les conditions favorables, le cytoplasme des cellules traitées présente une nette radioactivité, qui traduit une synthèse cytoplasmique d'ADN; l'accumulation de cet ADN se produit, plus particulièrement, au niveau de chondriosomes.

Les désoxyribonucléases neutre et acide sont capables d'inhiber considérablement l'activité mitotique et de modifier profondément le chondriome de fibroblastes vivants cultivés *in vitro* ([1]), ([2]), ([3]). Dans deux Notes précédentes ([4]), ([5]), nous avons étudié l'action de ces enzymes sur le métabolisme et la synthèse des acides désoxyribonucléiques (ADN) chez ces cellules. Ces dernières recherches ont été effectuées par dosages cytophotométriques sur des noyaux individuels après réaction de Feulgen. Sous l'influence de la désoxyribonucléase acide utilisée, des nucléoles ainsi que des « boules » cytoplasmiques, correspondant à des chondriosomes modifiés, se sont révélés positifs à la réaction de Feulgen, pour certains stades.

Nous avons ensuite étudié l'incorporation de thymidine marquée au tritium, qui est un précurseur quasi-spécifique de l'ADN et permet une localisation cytologique précise (à 1 μ près).

Technique spéciale de culture, selon Firket ([6]) légèrement modifié, permettant d'obtenir des préparations minces et un étalement prononcé des cellules (l'explant ayant été enlevé après fixation). Nous avons employé trois sortes de solutions de thymidine tritiée : *a*. HTDN donnée par M. Verly (concentration finale dans le milieu de M/500, activité d'environ 0,03 mC par millilitre de milieu); *b*. HTDN de marque Schwarz (U. S. A.) (concentration, soit de M/12 500 avec activité de 0,028 mC/ml, ou encore *c*. de la même marque, concentration M/12 500 avec activité de 0,14 mC/ml). Dans ces conditions, la thymidine tritiée ne modifie pas la croissance ni les caractères cytologiques des cellules. Fixation des cultures aux vapeurs d'acide osmique puis à l'alcool éthylique 80°. Technique du « stripping film » ou « pelliculage », films « Kodak AR 10 »; pose de 8 à 10 jours le plus souvent. Coloration de fond à l'hématoxyline d'Ehrlich après développement photographique.

Quand les fibroblastes sont cultivés pendant des temps plus ou moins prolongés en présence de notre désoxyribonucléase acide, à la concentration optimale de 1/80-1/100, leur croissance et leur activité mitotique sont

nulles ou faibles (*loc. cit.*) et la présence de thymidine tritiée, décelable au niveau du noyau, s'observe dans un nombre réduit de cellules. En effet, dans les cultures traitées, les pourcentages de noyaux marqués sont en moyenne de 21 après 30 h (index mitotique : 2 °/₀₀), 20 après 40 h (ind. mit. : 0), 26 après 48 h (ind. mit. : 0) et 35 après 72 h (ind. mit. : 1) alors que dans les cultures témoins correspondantes, les pourcentages s'élèvent à 57 après 24 h, 80 à 95 après 2 jours et à environ 99 après 3 jours. Quant aux nucléoles, bien qu'ils donnent la réaction de Feulgen dans certaines conditions, nous n'y avons pas observé de marquage particulier, même pour le délai de 72 h.

En ce qui concerne le cytoplasme, un fait remarquable a été observé : un marquage net à son niveau dans les conditions favorables. Avec les plus faibles des deux radioactivités employées, la fréquence des grains au niveau du cytoplasme était apparemment équivalente à celle du « fond » (solution *a* de thymidine) ou, si elle paraissait un peu plus forte (avec la solution *b*), elle n'était cependant pas significative; mais avec une radioactivité plus élevée (cinq fois plus forte dans la solution *c* que dans la solution *b* pour une même concentration en thymidine), se produit un marquage significatif au niveau du cytoplasme contenant des « boules » mitochondriales qui, par ailleurs, nous l'avons vu, donnent une véritable réaction de Feulgen. Les grains d'argent réduit semblent bien être en rapport avec les « boules ». Pour mettre le phénomène en évidence, il est donc indispensable d'utiliser une thymidine suffisamment radioactive. Quant aux noyaux, ils sont, soit marqués, soit non marqués; nous n'avons pas trouvé, dans ces cultures, de noyau marqué avec cytoplasme non marqué, mais des cellules dont le cytoplasme était marqué sans que le noyau le soit, ainsi que des cellules ayant à la fois noyau et cytoplasme marqués. Le marquage du cytoplasme était surtout net dans les cultures âgées de 48 à 72 h. Ajoutons que dans les cellules traitées par de la désoxyribonucléase neutre, le cytoplasme n'est jamais marqué.

Les observations histoautoradiographiques concordent, dans l'ensemble, avec les résultats fournis par la réaction de Feulgen. Il semble donc y avoir synthèse d'ADN dans le cytoplasme. Cette synthèse paraît bien être en rapport avec le chondriome, dont deux d'entre nous ont montré l'importance pour la « préparation à la mitose ». Cet ADN nouveau, accumulé dans le cytoplasme au niveau de chondriosomes modifiés, ne provient donc pas du noyau (dont, rappelons-le, la teneur en ADN n'est pas abaissée). Dans les expériences résumées ici et dans d'autres, il y a perturbation du métabolisme des ADN, mais ces expériences sont en faveur de notre hypothèse précédente ([2]), selon laquelle une synthèse d'ADN (ou de matériel intermédiaire) se produirait normalement dans le cytoplasme; celle-ci aurait lieu plus particulièrement au niveau de chondriosomes, avec passage ultérieur dans le noyau.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) M. et S. Chèvremont, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1621-1623.

(2) M. et S. Chèvremont, *Quad. Anat. prat.* (*Napoli*), 12e série, 1957, p. 81-91.

(3) M. Chèvremont, S. Chèvremont-Comhaire et E. Baeckeland, *Arch. Biol.*, 70, 1959 (sous presse).

(4) M. Chèvremont, S. Chèvremont-Comhaire et E. Baeckeland, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2197.

(5) E. Baeckeland, S. Chèvremont-Comhaire et M. Chèvremont, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2390.

(6) H. Firket, *Arch. Biol.*, 69, 1958, p. 12 et 52.

(*Institut d'Histologie et Centre anticancéreux, Université de Liège.*)

PHYSIOLOGIE. — *A propos de la récupération et de l'inhibition de la vision psychique contra-altérale chez l'oiseau hémidécérébré.* Note de M. **René Patay** et Mme **Gisèle Danon-Tazartez**, présentée par M. Léon Binet.

Chez le Pigeon privé d'un hémisphère télencéphalique, la récupération de la vision psychique de l'œil contra-latéral est de règle après énucléation ou blépharorraphie de l'œil homolatéral. Elle disparaît après suppression de la blépharorraphie.

Lussana et Lemoigne [1] ont montré que la cécité psychique observée chez l'oiseau (Poulet, Pigeon) du côté opposé à une hémisphérectomie disparaît lorsqu'on enlève l'œil homolatéral, à vision restée normale.

Les expériences effectuées sur des coqs [2] nous avaient amenés à penser que cette récupération était due à la disparition d'une dominance exercée par la voie intacte (œil homolatéral, fibres se croisant au chiasma et lobe optique relié à l'hémisphère respecté) sur une voie de suppléance capable d'amener les influx issus de la rétine contra-latérale jusqu'à l'hémisphère restant. Les énucléations unilatérales donnant une dégénérescence paraissant entraîner une décussation totale, nous avions pensé que cette « voie de secours » ramenant les influx visuels du côté de leur point de départ devait être la commissure blanche postérieure, hypothèse paraissant confirmée par le fait qu'une section de cette commissure empêchait toute récupération.

Rougeul et Buser [3] ayant, histologiquement et électriquement, observé une décussation incomplète chez le Pigeon, nous avons procédé aux expériences suivantes :

1° *Chez un pigeon normal*, nous avons effectué une énucléation unilatérale et sectionné en même temps la bandelette optique homolatérale parfaitement visible à travers l'alisphénoïde.

2° *Chez un pigeon préalablement hémidécérébré*, nous avons enlevé l'œil à vision normale (du côté de l'opération antérieure) et sectionné la bandelette optique.

Dans les deux cas, les oiseaux sont devenus aveugles immédiatement et le sont restés, ce qui semble exclure l'existence de fibres fonctionnelles reliant l'œil au lobe optique situé du même côté.

Quelle que soit, d'ailleurs, la voie permettant aux influx issus de l'œil opposé à l'opération d'atteindre l'hémisphère restant, il est certain que celle-ci est soumise à une dominance de la voie normale. Pour la mettre en évidence, nous avons suturé les paupières de l'œil à vision normale chez deux pigeons hémidécérébrés. Cette suppression purement fonctionnelle de la voie normale a, comme dans le cas des énucléations, provoqué une récupération immédiate de la vision psychique de l'œil opposé. Au bout de cinq semaines nous avons enlevé les fils et rétabli ainsi, immédiatement, la vision normale de l'œil homolatéral. Dès cet instant, également, nous

avons observé une diminution de la vision psychique de l'œil opposé, aboutissant en deux à trois jours à la cécité psychique préalablement observée.

La récupération de la vision psychique de l'œil opposé à l'hémisphérectomie, lorsque l'homolatéral est énucléé ou blépharorraphié, est nettement distincte de celle que nous avons décrite chez l'animal totalement décérébré ([4]). La rapidité et la plénitude du phénomène observé chez l'hémisphérectomisé s'oppose, en effet, nettement à la lenteur de la récupération plus ou moins incomplète de la vision psychique chez le décérébré total. C'est pourquoi nous pensons à une voie permettant l'arrivée des influx à l'hémisphère restant dans le premier cas, alors que, dans le second, nous sommes bien forcés d'admettre l'existence de centres di- ou mésendéphaliques de remplacement.

Notons toutefois que la récupération ne s'effectue très rapidement que si l'ablation ou l'obstruction de l'œil normal suit l'hémisphérectomie. Lorsque l'une ou l'autre de ces interventions a précédé l'enlèvement de l'hémisphère homologue, la récupération s'est effectuée plus lentement.

Il résulte de ces expériences que la récupération de la vision psychique de l'œil opposé à une hémisphérectomie :

a. n'est pas due à des fibres optiques homolatérales;

b. est étroitement liée à la disparition de la vision du côté de l'hémisphérectomie puisqu'elle disparaît lorsque celle-ci est rétablie;

c. est importante car elle permet le retour au colombier des pigeons voyageurs, privés d'un hémisphère et de l'œil homologue, lachés à 2 km.

(1) LUSSANA et LEMOIGNE, *Fisiologia dei centri nervosi encefalici*, Padova, 1871.

(2) R. PATAY, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1821.

(3) M. B. ROUGEUL et P. BUSER, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1750-1753.

(4) R. PATAY et G. DANON-TAZARTEZ, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 828-830.

PHYSIOLOGIE. — *A propos d'une conception dynamique de circulation du liquide amniotique.* Note de MM. **Maurice Grynfogel** et **Albert A. Plentl**, présentée par M. Albert Policard.

Il existe une circulation du liquide amniotique avec transferts rapides et réciproques d'eau entre compartiments liquidiens amniotique, maternel et fœtal. Le siège principal des échanges entre liquide amniotique et fœtus est le cordon ombilical et le fœtus transporte 75 % de l'eau allant du liquide amniotique à la mère chez la Guenon, 40 % de cette eau chez la Femme.

L'hypothèse d'un mécanisme de transfert de l'eau entre les trois compartiments liquidiens de l'organisme gravide a été soumise à deux contrôles successifs. 1. La mise au point par analyse mathématique des bases théoriques de calcul des taux de transfert se produisant dans des modèles hydrodynamiques à deux et trois compartiments échangeant les liquides entre eux en circuit fermé ([1]). 2. L'application de ces méthodes à l'organisme animal et humain rendue possible par emploi de traceurs isotopiques (oxyde de deutérium et de tritium) ([2]), ([3]).

L'organisme de la femme enceinte comporte en effet trois compartiments liquidiens hypothétiques : maternel, amniotique et fœtal, chacun présentant un échange avec l'autre. Bien que de taille très différente (en gros : mère, 25 l; fœtus, 2 l; liquide amniotique, 1 l), l'application des bases théoriques de calcul des taux d'échange dans un tel système est rendue possible et valable avec un minimum de données expérimentales si deux conditions sont remplies : 1. Existence d'un état stable pendant la durée de l'expérimentation (entrées égalant les sorties). 2. Accès indépendant à tous les compartiments sans rupture de la continuité de l'ensemble.

L'injection d'eau tritiée dans le liquide amniotique et d'oxyde de deutérium dans la circulation maternelle donne la mesure des taux de transfert dans les deux directions, permettant ainsi de confirmer la première hypothèse.

Par application d'équations connues ([1]) aux courbes de concentration isotopique, on a pu déterminer qu'une quantité de 500 ml d'eau quittait le compartiment amniotique par heure, quantité remplacée d'une façon équivalente dans le même temps. Les conditions d'un état stable sont donc maintenues.

Mais ce mouvement ne permet pas d'authentifier un véritable processus circulatoire pouvant seulement résulter d'un échange unilatéral du liquide amniotique à la mère, ou du liquide amniotique au fœtus. Pour préciser l'existence d'une circulation et sa direction, le mouvement liquidien, à partir du liquide amniotique, doit être double, dirigé à la fois vers le compartiment maternel et le compartiment fœtal.

Seule la connaissance du rôle du fœtus dans ces échanges peut confirmer cette hypothèse. L'accès du compartiment fœtal est donc indispensable,

dans les conditions d'état stable précédemment décrites. Ceci est possible directement chez l'Animal, indirectement chez la Femme.

Le placenta double de la guenon pleine permet un prélèvement direct de sang fœtal des vaisseaux interplacentaires extra-amniotiques sans rupture de la continuité de l'ensemble ([4]). L'injection d'oxyde de deutérium dans le compartiment amniotique de guenons rhésus pleines autorise le calcul des six taux d'échanges survenant entre les trois compartiments. Ils s'établissent ainsi : 1. Échange moléculaire de 1000 ml d'eau par heure entre mère et fœtus (le fœtus de singe pèse 10 fois moins que le fœtus humain, ceci représente donc un échange extrêmement important attribable sans doute à la surface offerte par les deux placentas). 2. Échange de 50 ml d'eau par heure du fœtus au liquide amniotique. 3. Enfin, faible transfert unidirectionnel du liquide amniotique à la mère, de l'ordre de 5 à 20 ml par heure environ. L'échange en direction inverse n'existe pas là, ou est minime.

La participation quantitative du fœtus dans ces échanges est établie dans une première étape, par l'allure de la courbe fœtale par rapport aux valeurs de concentration du traceur à l'infini théorique. Représentée graphiquement par une double courbe exponentielle, on peut, par elle, estimer le pourcentage de participation fœtale par analyse du maximum de concentration au-dessus de la valeur d'équilibre théorique. Dans une deuxième étape, les analyses de sang fœtal des vaisseaux interplacentaires ont permis l'expression quantitative de cette participation. En effet, la concentration isotopique du sang fœtal est élevée, la courbe passe par un maximum, supérieur à la valeur d'équilibre théorique, valeur qu'elle approche progressivement sans l'atteindre. Donc le fœtus transmet plus de 50 % de l'eau passant du liquide amniotique à la mère, mais moins de 100 %. Une analyse plus détaillée du maximum de concentration isotopique montre une participation fœtale d'environ 75 % dans ce mécanisme de transfert.

Que se passe-t-il dans l'organisme gravide humain ?

L'analyse des courbes de décroissance isotopique d'un compartiment rapportées aux courbes de croissance d'un autre compartiment objective les échanges à double courant suivants : liquide amniotique $\rightleftharpoons$ fœtus; fœtus $\rightleftharpoons$ mère; liquide amniotique $\rightleftharpoons$ mère.

La concentration isotopique d'un traceur injecté dans le compartiment amniotique de la femme enceinte passe par un maximum, ce qui laisse supposer (sur la base théorique des modèles hydrodynamiques) une allure semblable de la courbe de concentration fœtale, l'accès de ce compartiment étant possible ici seulement indirectement.

L'expression graphique de la concentration isotopique fœtale a la forme d'une double courbe exponentielle. Si l'on connaît son allure générale, seuls deux points intermédiaires au zéro et à l'infini théorique, l'un tombant sur la partie ascendante, l'autre sur la partie descendante de cette courbe, permettront de la définir d'une façon plus précise. Ceci est réalisable par

injection, à des intervalles de temps séparés, de deux traceurs différents (deutérium et tritium) dans le *même* compartiment (sac amniotique) et détermination respective de leur concentration dans le sang du cordon en fin d'expérience. L'application d'équations préétablies ([1]) donne alors la mesure des six taux de transfert entre les trois compartiments. 1. Il existe un échange direct et réciproque entre liquide amniotique et mère. 2. L'échange entre compartiment maternel et fœtal dans l'organisme gravide à terme est de 3,5 l/h. 3. 40 % de l'eau transférée du liquide amniotique à la mère passe par l'intermédiaire du fœtus. 4. Les concentrations isotopiques élevées trouvées dans le sang du cordon et les concentrations trois fois supérieures de la gelée de Wharton indiquent que l'échange d'eau entre liquide amniotique et fœtus se fait probablement en majeure partie par l'intermédiaire du cordon ombilical.

Ainsi la circulation du liquide amniotique dans l'organisme gravide des primates semble dirigée par des mécanismes dynamiques, le fœtus jouant un rôle capital dans ces échanges. Cette conception sans préjuger des lieux de formation du liquide amniotique, n'en indique pas moins la rapidité et les voies du transfert de l'eau entre les trois compartiments liquidiens de l'organisme gravide. Elle rend caduques les conceptions statiques sur la physiologie du liquide amniotique et permet d'aborder sur des bases nouvelles l'interprétation physio-pathologique des anomalies de production ou de résorption de ce compartiment hydrique.

([1]) A. A. Plentl et M. J. Gray, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 87, 1954, p. 595.

([2]) E. A. Friedman, M. J. Gray, D. L. Hutchinson et A. A. Plentl, *J. Clin. Invest.*, 38, 1959, p. 961.

([3]) D. L. Hutchinson, M. J. Gray, A. A. Plentl, H. Alvarez, C. Barcia, B. Kaplan et J. Lind, *J. Clin. Invest.*, 38, 1959, p. 971.

([4]) S. M. R. Reynolds, W. M. Paul et A. St. G. Huggett, *Bull. Johns Hopkins Hosp.*, 95, 1954, p. 256.

(*Department of Obstetrics and Gynecology, Columbia University, New York.*)

BIOLOGIE. — *La respiration embryonnaire chez* Drosophila melanogaster. *Influence de l'âge des parents sur la consommation d'oxygène des œufs.* Note (*) de M. **Jacques Fourche**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

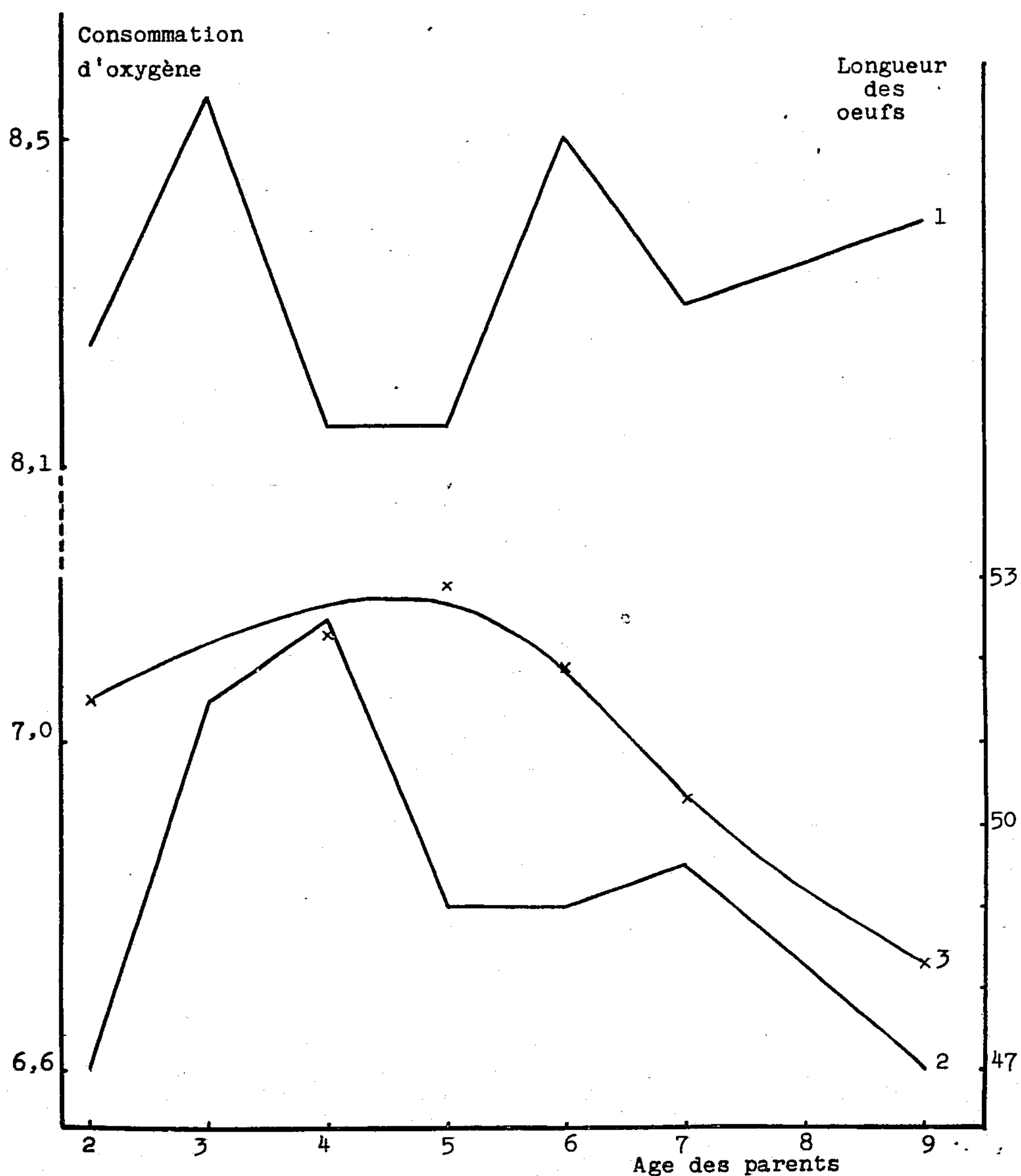
Au cours d'une étude précédente ([1]) il est apparu une différence de l'ordre de 15 à 20 % entre la consommation d'oxygène des œufs de Drosophiles *sauvage Lyon* et celle des œufs d'une souche *vestigial.* Ces derniers respirent moins activement. On peut se demander dans quelle mesure les différences observées ne résultent pas simplement d'un écart dans la taille des œufs. La souche *vestigial* permet, à cet égard, une vérification intéressante. En effet, la longueur des œufs montre certaines variations en fonction de l'âge de la mère ([2]). J'ai donc cherché à savoir, s'il existe, dans cette souche, une variation dans la consommation d'oxygène des œufs en rapport avec l'âge de la mère, parallèle à la variation de taille de ces œufs. Pour cela, j'ai comparé les consommations d'oxygène durant la huitième heure du développement, instant arbitrairement choisi, pour des œufs fournis par des femelles d'âge croissant. Une étude analogue a été poursuivie sur la forme *sauvage Lyon.*

La méthode générale employée est la même que précédemment ([1]), ([3]). Cependant des ludions de 5 μl seulement ont été utilisés correspondant à une consommation de $0{,}362.10^{-3}$ μl d'oxygène par millimètre d'alcool. En outre les lectures au manomètre sont faites toutes les heures. Les résultats de ces mesures sont exprimés dans la figure. Chaque point correspond à la moyenne de 12 à 15 mesures individuelles fournies par des œufs pondus par des femelles de même âge. Dans cette figure a été également reproduite la portion initiale de la courbe traduisant l'influence de l'âge de la mère sur la longueur des œufs de *vestigial*, d'après David ([2]). Il apparaît que, manifestement, l'âge de la mère influe sur l'intensité de la consommation d'oxygène. Cette influence prend des aspects distincts dans les deux souches considérées.

a. Il existe, chez *vestigial*, un net parallélisme entre les variations de la taille de l'œuf et celles de sa respiration en fonction de l'âge de la mère. Pour une variation de longueur de l'ordre de 10 % la respiration varie de 10 % à peu près. Les deux variations s'effectuent dans le même sens.

b. La longueur moyenne des œufs de *sauvage Lyon* est de 0,508 mm d'après Oksengorn-Proust ([4]) qui estime, en outre, que l'âge de la mère est sans effet sur la taille des œufs. La longueur des œufs de *vestigial* est plus forte, sauf pour les œufs pondus les 7e, 8e et 9e jours. Si l'on considère les œufs pondus le 4e jour par des femelles *vestigial*, leur longueur est d'environ 5 % plus élevée que celle des œufs de la souche *sauvage Lyon*, néanmoins leur consommation d'oxygène est de 20 % inférieure.

c. On observe, dans les œufs de la souche *sauvage Lyon*, une variation complexe de la consommation d'oxygène qui ne semble pas comporter de parallèle dans la variation de taille des œufs.



Influence de l'âge des parents sur la consommation d'oxygène des œufs durant la 8ᵉ heure du développement.

1. Œufs de *sauvage Lyon.*
2. Œufs de *vestigial.*
   Consommation d'oxygène exprimée en centimètres d'alcool par œuf et par heure. Age des parents compté en jours à partir de l'émergence imaginale.
3. Longueur des œufs de *vestigial* en centièmes de millimètre (d'après David, 1953).

Il apparaît donc que si, dans la souche *vestigial*, et pour des œufs fournis par des femelles d'âges différents, la variation d'intensité respiratoire

peut être un effet secondaire de la variation de taille, des différences de taille ne sauraient expliquer ni la variation de consommation d'oxygène entre les œufs de souche sauvage pondus par des femelles d'âge croissant ni les écarts qui se manifestent entre œufs de race *sauvage* et œufs de race *vestigial*.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) J. FOURCHE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1148.

(2) J. DAVID, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1145.

(3) V. NIGON et J. FOURCHE, *Bull. Biol. France et Belgique*, 17, 1958, p. 36.

(4) J. OKSENGORN-PROUST, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1356.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale,*
Faculté des Sciences, Lyon.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence des facteurs externes sur l'éclosion des œufs* de Lepidurus apus (*Leach*), (*Crustacé Phyllopode*). *Détermination de l'optimumt hermique.* Note (*) de M. **Jean Chaigneau**, transmise par M. Albert Vandel.

Une dessiccation n'est ni indispensable ni néfaste à l'éclosion des œufs de *Lepidurus apus* (Leach). Il en est de même d'un séjour préalable au froid et à sec. Par contre, un froid agissant sur des œufs immergés accélère leur ouverture lorsque, par la suite, ces œufs sont placés entre 8 et 16° C.

Effet de la dessiccation. — Au siècle dernier des auteurs comme Lilljbord ([1]) se basant sur des observations faites dans la nature, pensaient qu'une dessiccation était nécessaire pour l'éclosion des œufs de tous les Phyllopodes. Cette opinion fut contestée plusieurs fois et, pour des espèces précises comme *Chirocephalus stagnalis* Shaw, des auteurs récents ont obtenu en laboratoire des développements sans assèchement. Dès 1877, F. Brauer ([2]) affirmait même qu'un dessèchement poussé, supérieur à celui que subissent les œufs dans la nature, où la terre reste toujours un peu humide, tuait les œufs de *L. apus*.

J'ai cherché à préciser ces faits pour *Lepidurus apus* (Leach) en me servant d'œufs pondus en élevage ([3]) par des animaux provenant d'une station des Deux-Sèvres ([4]).

Pour une première expérience, j'ai élevé 25 ♂ et 20 ♀ de *L. apus* pendant un mois environ dans un aquarium dont le fond était garni de terre. L'aquarium fut ensuite abandonné pendant six mois, période pendant laquelle plus de la moitié de l'eau s'est évaporée. 40 œufs furent alors triés et placés dans des cristallisoirs dont l'eau provenait d'un aquarium comportant une circulation avec filtre à charbon actif. En même temps 240 œufs furent, après leur tri, placés par séries de 20 sur papier filtre et restèrent au sec de 12 à 120 jours selon les séries. Ils furent ensuite immergés dans les mêmes conditions que les 40 premiers.

Les œufs non asséchés s'ouvrirent dans une proportion comparable à celle des différentes séries asséchées, prouvant qu'une dessiccation n'est pas indispensable à la rupture de la diapause des œufs de *L. apus*. Cette rupture a sans doute été provoquée par le passage d'une eau dont les éléments dissous avaient été concentrés par l'évaporation, à une eau normale. Les affirmations de Brauer n'ont pas non plus été vérifiées : des œufs isolés à sec se sont fort bien développés après 120 jours, alors que dans les expériences de Brauer les œufs étaient tués après une dizaine de jours seulement. Au cours d'autres expériences avec des œufs conservés au laboratoire pendant près de quatre ans dans leur vase desséchée et presque aussi dure que de la brique, j'ai obtenu jusqu'à 45 % d'ouvertures. Une forte dessiccation ne tue donc pas les œufs de *L. apus*.

Mathias ([5]) supposait que tous les Phyllopodes présentaient des œufs immédiats et des œufs de durée. Brauer aurait alors opéré sur des œufs

immédiats, mes œufs ouverts étant au contraire des œufs de durée. Nourisson (6) a montré qu'en fait il n'y avait qu'une seule catégorie d'œufs chez le Phyllopode *Chirocephalus stagnalis* Shaw. J'ai élevé pendant près de deux mois, dans d'excellentes conditions, en me servant d'un bac de 200 l, une centaine d'apus des deux sexes; je n'ai jamais constaté la présence de jeunes. Le tamisage de la vase de l'élevage fournit plus d'un millier d'œufs mais ne donna aucune coque ouverte, ce qui aurait été le témoignage d'éclosion d'œufs immédiats. On peut donc mettre en doute, chez *L. apus* l'existence de deux sortes d'œufs. D'ailleurs, de même que Nourisson chez *Ch. stagnalis*, je n'ai pu distinguer morphologiquement deux types d'œufs chez mes Apus.

Effet du froid. — Plusieurs auteurs, dont Mathias (5), ont obtenu des développements sans froid, contrairement à ce qu'on pensait jadis. J'ai cherché à préciser cette influence du froid sur l'ouverture des œufs de *L. apus.*

Sur 13 séries de 30 œufs desséchés et n'ayant jamais été au froid, une première fut mise dans l'eau à la température du laboratoire. Les 12 autres séries subirent à sec un froid de 2 à 3° pendant des durées allant jusqu'à 67 jours avant d'être, à leur tour, mises dans l'eau à la température du laboratoire. La première série donna 86 % d'ouvertures, les séries avec froid de 66 à 93 %, pourcentage réparti irrégulièrement, sans liaison avec la durée du refroidissement. Un pointage journalier ne m'a pas permis non plus de déceler une influence de ce froid sur la rapidité de l'ouverture des œufs.

Le froid agissant sur les œufs à sec n'est donc ni défavorable ni favorable à leur développement ultérieur.

Dans une autre série d'expériences, j'ai été amené à comparer quatre séries de 90 œufs, immergées d'abord respectivement à 3, 11, 16 et 23°. Après 20 jours, elles avaient respectivement donné 3, 64, 46, 0 % d'ouvertures. Le reste de la série à 3° fut alors élevé à 14°; *il donna 44 % d'ouvertures dans les trois jours qui suivirent le changement de température.* Pour les séries précédentes, à 11 et 16°, les ouvertures s'étaient échelonnées du 5e au 20e jour après la mise en eau. La série placée à 23° fut abaissée à 11°; elle donna alors 30 % d'ouvertures du 7e au 22e jour après l'abaissement de température.

On voit qu'un froid agissant sur des œufs immergés accélère nettement leur ouverture lorsque ces œufs se trouvent par la suite placés à une température convenable. Ceci correspond très bien à ce qui se produit dans la nature où les mares, remplies le plus souvent avant les grands froids, donnent aux premiers beaux jours une éclosion massive de larves d'Apus. On peut supposer qu'à sec les œufs sont protégés des chocs thermiques par leur coque qui comporte de nombreux alvéoles pleines d'air.

Recherche d'un optimum de température pour l'ouverture des œufs de L. apus. — L'expérience précédente nous montre qu'une température de 3° est trop basse pour une ouverture normale alors que 23° est une température trop élevée. Pour avoir plus de précision j'ai construit un gradient thermique inspiré du bloc de Cardot, Laugier et Legendre, cité par Coker (7) et capable de fonctionner de façon continue (3). L'appareil comportait 12 tubes de Borel plein d'eau, donnant un échelonnement de 2 en 2° environ, avec dans chaque tube des variations de moins de 1°. Avec

des séries de 20 œufs par tube, deux mois après la mise en train, j'ai obtenu en me servant d'œufs desséchés depuis près de quatre ans, les résultats suivants :

Température moyenne des tubes (°C).........	2	4	6	8,5	10	12,5	14,5	16,5	18,5	20	23	24
Nombre d'ouvertures.....	0	0	2	7	6	10	5	3	1	1	0	0
Pourcentage des ouvertures.........	–	–	10	35	30	50	25	15	5	5	–	–

L'intervalle de température favorable à l'éclosion des œufs des *L. apus* des Deux-Sèvres se situerait donc entre 8 et 16° C, ce qui correspond tout à fait à la température de l'eau des stations au moment des premières apparitions de jeunes apus à la fin de l'hiver.

(*) Séance du 5 octobre 1959.
(1) *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal.*, 1877, Vol. extraord. 4e Cent. Univ. Upsal., n° 13, 20 pages.
(2) *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien*, 65, n° 1, 1877, p. 583-614.
(3) J. Chaigneau, *Bull. Soc. Zool. Fr.* (sous presse).
(4) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 647.
(5) *Act. scient. et industr.*, Paris, 1937.
(6) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3122.
(7) *J. Elisha Mitchell Sci. Soc. Chapel Hill*, 50, nos 1 et 2, 1934, p. 143-159.

(*Laboratoire de Zoologie et Biologie animale de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Quelques enclaves d'eau douce en plein milieu marin.* Note de M. **Louis Amoureux**, présentée par M. Louis Fage.

Dans son *Étude Bionomique de l'Aber de Roscoff*, actuellement sous presse, F. Rullier signale « l'existence de quelques points très dessalés au Sud-Est de l'Aber, correspondant à des lentilles de sable blanc, légèrement surélevées au-dessus du niveau environnant. Ces zones très remarquables (Cl = 0,9 °/₀₀) marquent l'emplacement de sources d'eau douce arrivant en résurgence à cet endroit ».

En étudiant de plus près ces lentilles, nous en avons dénombré de 30 à 40 dans cette partie Sud-Est de l'Aber, de dimensions et contours variés. La plus grande, d'allure ellipsoïdale, atteint une trentaine de mètres dans son grand axe Est-Ouest, où elle est traversée par un ruissellement d'eau partiellement dessalée. Cinq ou six, de forme circulaire, approchent de 15 m de diamètre; les autres, parfois contiguës, s'échelonnent de 1 à 7-8 m dans leur plus grande dimension. Nous en avons dressé la carte et étudié sept plus en détail.

Autour d'elles, c'est le paysage arénicolien typique, aux tortillons et entonnoirs en tous sens, avec dans les dépressions, l'eau de mer qui reste après le reflux et devient sursalée par évaporation. Le sable y présente une faible couche partiellement oxydée (4-5 mm au plus), mais n'en conserve pas moins une couleur d'ensemble grisâtre avec un peu partout des reflets rosés, voire de véritables taches roses dues à une accumulation importante de bactéries sulfuraires. En dessous, il est noir et totalement réduit, avec une odeur fréquente d'hydrogène sulfuré. La courbe granulométrique cumulative est de type logarithmique, indiquant un triage moyen. Les dosages des eaux de rétention, effectués selon la méthode de Winckler, ont montré l'absence totale d'oxygène dissous, quel que soit le moment de l'émersion. La chlorinité, dosée à la burette de Mohr par le nitrate d'argent avec référence à l'eau normale de Copenhague, indiquait une légère sursalure par rapport à l'eau circulante : 20 °/₀₀ de chlore. C'est le domaine des Arénicoles et aussi de *Cardium edule.*

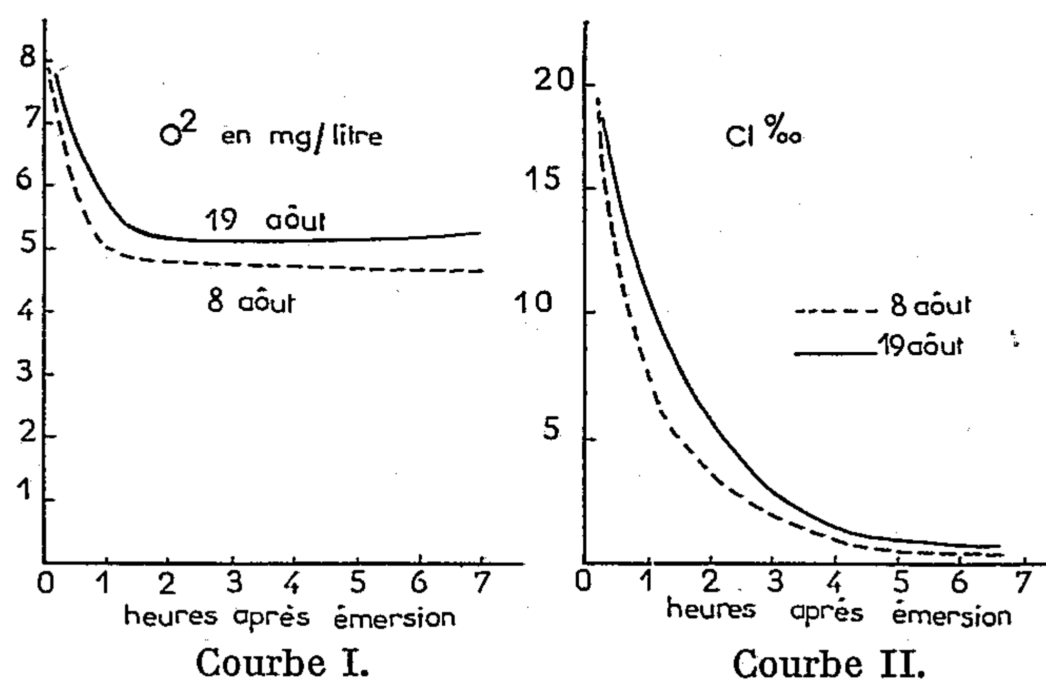
Tout autres d'allure sont les lentilles étudiées. Elles tranchent d'emblée par leur léger exhaussement, leur surface uniformément plane ou un peu bombée, à l'exception d'une, deux, trois, voire quatre cuvettes peu profondes, remplies d'eau douce et froide : nous avons enregistré couramment une différence de 10° et plus entre leur eau et celle des entonnoirs d'Arénicoles voisins. Ce fut même notre critère pour repérer rapidement les meilleures résurgences.

Nous distinguerons trois zones vaguement concentriques dans ces lentilles :

1° *La zone centrale*, au point précis d'émergence de l'eau souterraine.

Le sable qu'elle recouvre est blanc et très froid; l'eau superficielle qui y stagne n'a jamais dépassé 20-22° aux plus fortes chaleurs de l'été. Dans l'une, à débit important, nous avons même noté 16-17° contre 32° pour l'eau superficielle voisine stagnant dans les trous d'Arénicoles. La dessalure plus ou moins rapide selon les cuvettes et les lentilles, était presque partout à peu près totale au bout de 1 h d'émersion, souvent même plus tôt (Cl ‰ = 0,7 et 0,8).

Nous avons creusé l'une de ces lentilles au centre de la cuvette; nous sommes allé jusqu'à 70 cm sans trouver l'argile, alors que partout ailleurs elle apparaît à 15-25 cm de profondeur.



Courbe I. Courbe II.

Courbe I : Oxygène dissous dans le premier décimètre.

Courbe II : Chlorinité dans le premier décimètre.

L'eau interstitielle du sable situé sous la cuvette a été également dosée. Nous lui avons trouvé très généralement une température de 13-15°, contre 17-19° au même niveau dans le sable voisin peuplé d'Arénicoles. A 15 cm de profondeur, cette eau était à peu près douce presque immédiatement après le retrait de la mer et son oxygénation moyenne et pratiquement constante durant toute l'émersion (tableau I, zone I).

TABLEAU I.

Chlorinité et oxygène dissous dans les eaux de rétention à 15 cm *de profondeur dans la lentille* 3, *le* 26 *août* 1959, *à des heures différentes, dans chacune des trois zones.*

	Cl %		Oxygène (mg/l)	
Zone.	à l'émersion.	2 h 1/2 après.	à l'émersion.	2 h 1/2 après.
I	0,54	0,54	4,9	4,67
II	0,68	0,54	4,9	4,67
III (Périphérie)......	11,6	13,60	2,43	0,9

Dans les tout premiers centimètres de sable (1 à 10 cm), l'oxygénation et la chlorinité de l'eau interstitielle sont voisines de celles de l'eau de mer courante durant le temps d'immersion; elles diminuent très vite aussitôt l'émersion, comme l'indiquent nos courbes I et II.

Nous n'avons trouvé aucun animal visible à l'œil nu dans le sable de cette zone, bien que nous l'ayons passé au tamis fin.

2° *La seconde zone*, brun doré, suintante d'eau, avec une importante pellicule superficielle de Chrysophycées. Elle entoure la précédente d'une auréole de largeur variable. Fréquemment même, dans le cas des lentilles à plusieurs cuvettes ou résurgences, ces diverses auréoles confluent. Le sable y est totalement oxydé en profondeur et ne présente de couche noirâtre à aucun niveau. Sa consistance, plus forte que dans la cuvette, reste cependant faible : les trous que nous y avons faits au plantoir pour nos recherches se refermaient d'eux-mêmes très rapidement. Nous avons mesuré l'indice des vides : au maximum, il s'y trouve 4 % d'air, en fin d'émersion. A ce même moment, nous avions une humidité de 30 % et parfois un peu plus.

L'eau d'imprégnation se dessale un peu moins rapidement que dans la zone précédente, mais elle devient pratiquement douce (Cl = 0,9 ‰) en fin d'émersion. L'oxygénation, devenue stable avec l'arrivée d'eau douce, est du même ordre que dans la zone I (tableau I, zone II).

C'est la zone où pullulent les *Nereis diversicolor* O. F. Muller, petites et moyennes, à l'exclusion d'autres espèces, sauf le Lamellibranche *Scrobicularia plana* Da Costa.

3° *La zone de bordure* qui fait progressivement la transition avec le domaine des Arénicoles. Le sable en est moins humide (20 % en fin d'émersion), plus ferme : un trou effectué au plantoir se retrouve 1 h après; il n'est même pas toujours parfaitement colmaté par la marée suivante. Sous les premiers millimètres plus ou moins gris, on rencontre toujours une couche de sable noir, réduit, de plus en plus puissant à mesure qu'on approche du bord de la lentille. La dessalure de l'eau d'imprégnation reste très partielle, même en fin d'émersion et l'oxygénation en est beaucoup plus faible que dans les zones précédentes (tableau I, zone III).

La faune est plus variée. Aux *Nereis diversicolor*, toujours nombreuses, s'ajoutent les Amphipodes : *Corophium volutator* et l'Anthuridé : *Cyathura carinata*; l'un et l'autre en grand nombre. Signalons aussi une petite Némerte brune trouvée le 22 août.

Bref, ces résurgences d'eau douce au milieu des sables marins peuplés d'Arénicoles et de *Cardium* amènent l'apparition de plaques à endofaune toute différente avec *Nereis diversicolor*, *Corophium volutator*, *Cyathura carinata* et *Scrobicularia plana* étagée selon des gradients concentriques en liaison, semble-t-il, avec le degré de dessalure et d'oxygénation. Elles paraissent présenter un intérêt très réel pour l'écologiste du milieu marin.

BIOLOGIE PHYSICOCHIMIQUE. — *Sur la complémentarité de la fluorescence et de l'émission d'oxygène pendant la période d'induction de la photosynthèse.* Note (*) de MM. **René Delosme**, **Pierre Joliot** et **Jean Lavorel**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Une méthode rapide de détermination de l'oxygène dissous a permis de préciser la période de complémentarité des variations de l'émission d'oxygène et de la fluorescence au début de la photosynthèse. On propose une hypothèse où la chlorophylle subit un cycle photochimique comprenant trois étapes.

On sait, depuis les observations de Kautsky ([1]), que l'activité photosynthétique et le rendement de fluorescence varient de manière complémentaire ou « antiparallèle » pendant la phase d'induction photosynthétique. La lenteur des méthodes de mesure des échanges gazeux utilisées jusqu'ici n'a cependant pas permis de vérifier assez précisément le synchronisme des variations et d'en tirer toutes les conséquences théoriques possibles.

Nous avons procédé à l'enregistrement simultané des courbes d'induction de fluorescence et de vitesse d'émission d'oxygène chez *Chlorella pyrenoidosa*, en faible lumière et à différentes concentrations d'oxygène. La concentration de l'oxygène dissous était mesurée par une méthode ampérométrique très rapide mise au point par l'un d'entre nous ([2]); le courant de mesure était dérivé (appareil photodyne de Sefram) avant l'enregistrement. La figure 1 montre des enregistrements typiques des deux courbes d'induction.

La notion de complémentarité s'exprime quantitativement par la relation

$$P(t) + aF(t) = b, \qquad (1)$$

$P(t)$ et $F(t)$ étant respectivement la vitesse d'émission d'oxygène et l'intensité de fluorescence, toutes deux fonctions du temps t, et a et b deux constantes positives dépendant des unités et des conditions expérimentales. La figure 2 montre que les résultats expérimentaux vérifient bien la relation ([1]), dans des conditions très diverses.

La complémentarité souffre deux exceptions importantes. D'une part, au cours des tout premiers instants d'illumination suivant une longue période d'obscurité, $F(t)$ et $P(t)$ augmentent parallèlement; des expériences en très faible lumière ont montré que cet effet n'était pas d'ordre instrumental (retard de réponse dans la mesure de l'oxygène), mais représentait un véritable phénomène d'activation; son étude est en cours. D'autre part, après les premiers accidents caractéristiques de l'induction, un écart à la loi de complémentarité se développe progressivement, d'autant plus tôt que l'intensité lumineuse est plus forte. Cet écart peut s'exprimer par la différence entre l'intensité de fluorescence $F(t)$ d'après la relation (1), et l'intensité de fluorescence mesurée $F'(t)$. Suivant les conditions d'illumi-

nation, l'écart peut apparaître momentanément (faible lumière) ou bien d'une façon permanente (forte lumière). Quoi qu'il en soit, et compte tenu de la première exception à la complémentarité, on constate que l'écart est toujours nul au début de l'induction : ce fait, qui se traduit visuellement par un synchronisme du maximum de fluorescence et du minimum de

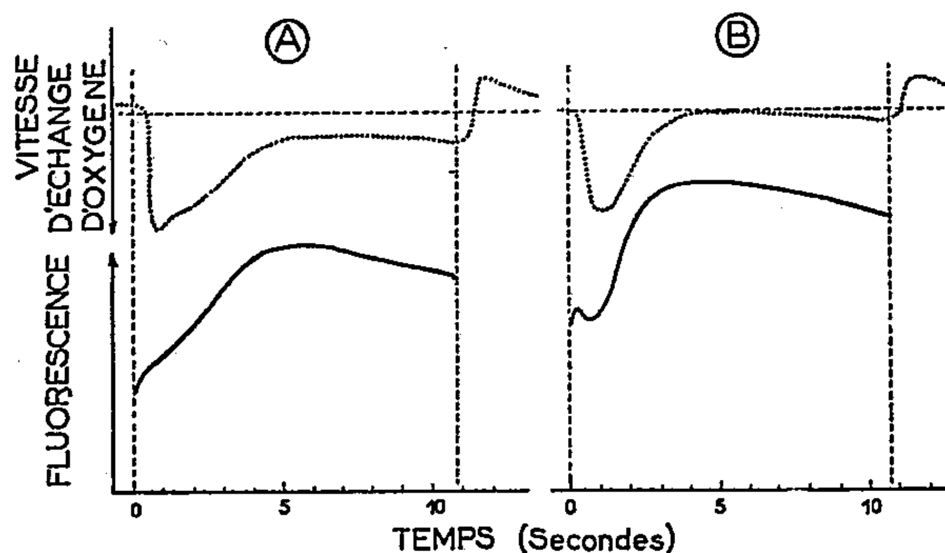


Fig. 1. — Enregistrements simultanés de l'intensité de fluorescence et de la vitesse d'émission d'oxygène :

A, après 2 mn d'obscurité. Concentration d'oxygène dans le milieu : 10^{-9} mole/ml;
B, après 3 mn d'anaérobiose consécutive à une période d'illumination.
↓ sens positif des vitesses d'émission d'oxygène.

vitesse photosynthétique, s'observe dans des conditions très variées — même en forte lumière — et paraît d'une portée très générale.

Pour expliquer ces résultats, nous proposons l'hypothèse suivante :

1° Une partie de la chlorophylle, vraisemblablement sous la forme d'un complexe, participe à l'acte photochimique primaire, à la fois comme

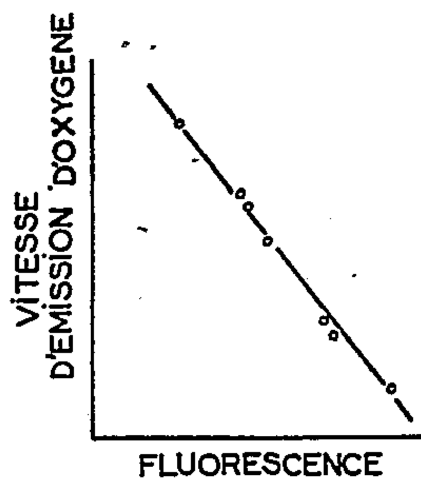
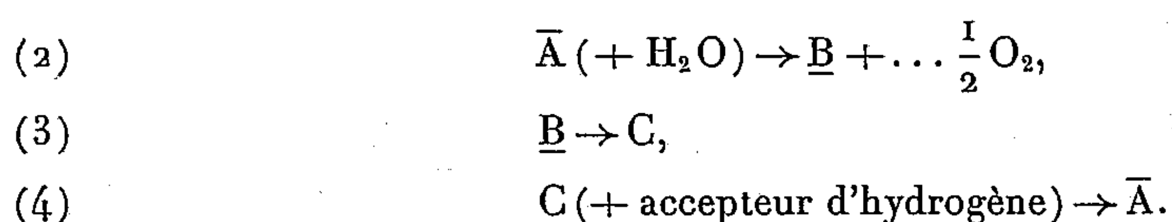


Fig. 2. — Vérification quantitative de la complémentarité; la vitesse de respiration étant susceptible de varier légèrement pendant la photosynthèse (d'où les défauts de complémentarité qui peuvent apparaître sur la figure 1), on a obtenu les points de la figure 2 en tenant compte de la vitesse instantanée de respiration.

sensibilisateur et comme support momentané de l'énergie chimique résultante. Il existe donc un cycle photochimique de la chlorophylle comprenant une réaction photochimique et plusieurs réactions obscures; il y correspond autant de formes différentes du complexe chlorophyllien. D'autres expériences avaient déjà conduit l'un d'entre nous à formuler la même hypothèse [3].

2° La libération de l'oxygène suit de très près la réaction photochimique du cycle précédent.

Notre hypothèse peut se représenter par le schéma suivant :



(2) $$\overline{A}\,(+\,H_2O) \rightarrow \underline{B} + \ldots \frac{1}{2} O_2,$$

(3) $$\underline{B} \rightarrow C,$$

(4) $$C\,(+ \text{ accepteur d'hydrogène}) \rightarrow \overline{A}.$$

$\overline{A}$ est la forme photoactive; $\underline{B}$ est la seule forme fluorescente (nous convenons de compter la fluorescence à partir de son minimum, ce qui revient à admettre un « fond » de fluorescence invariable). Les points de suspension en (2) indiquent que l'oxygène n'est pas nécessairement un produit direct de cette réaction; il est probable que la libération de l'oxygène est précédée d'une étape enzymatique dont la vitesse n'est en tous cas pas limitante dans nos conditions expérimentales.

On voit que, tant que C ne représente pas une forme d'accumulation importante du complexe, P(t) (proportionnel à $\overline{A}$) et F(t) (proportionnel à $\underline{B}$) doivent varier de façon complémentaire, puisque dans ce cas :

(5) $$[\overline{A}] + [\underline{B}] \neq [\text{complexe}] = \text{Cte}.$$

L'écart de complémentarité apparaît lorsque C s'accumule en quantité notable, par suite d'un défaut momentané ou permanent d'accepteur primaire d'hydrogène. En forte lumière, c'est la quantité d'accepteur d'hydrogène disponible qui constitue le facteur limitant, et le complexe s'accumule rapidement (en 30 s environ) sous la forme C. Mais il est clair que, quelles que soient les conditions expérimentales, le cycle (2), (3), (4) doit toujours passer pendant un temps plus ou moins long par un état où la relation (5) est vérifiée.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) H. KAUTSKY et A. HIRSCH, *Naturwissensch.*, 19, 1931, p. 964.

(2) P. JOLIOT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 677.

(3) J. LAVOREL, *Plant Physiol.*, 34, 1959, p. 204.

GÉNÉTIQUE. — *Inhibition par l'histidine de la réversion prototrophe chez la levure diploïde hétéroallélique pour le locus adénine-histidine.* Note de M. **Mario Luzzati**, Mme **Léa Clavilier** et M. **Piotr P. Slonimski**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

On sait l'importance de plus en plus grande qu'on attribue aux phénomènes de régulation dans lesquels la concentration du produit final d'une chaîne de biosynthèse règle le débit de cette même chaîne. Deux mécanismes principaux sont connus : *a.* le métabolite final inhibe la formation d'une ou de plusieurs enzymes qui participent à sa biosynthèse; *b.* le métabolite final inhibe l'activité de la première enzyme de la chaîne [1], [2], [3], [4]. Jusqu'à présent, la répression ou l'inhibition enzymatiques ont toujours été placés au niveau du phénotype de la cellule et n'ont jamais concerné les changements du génotype.

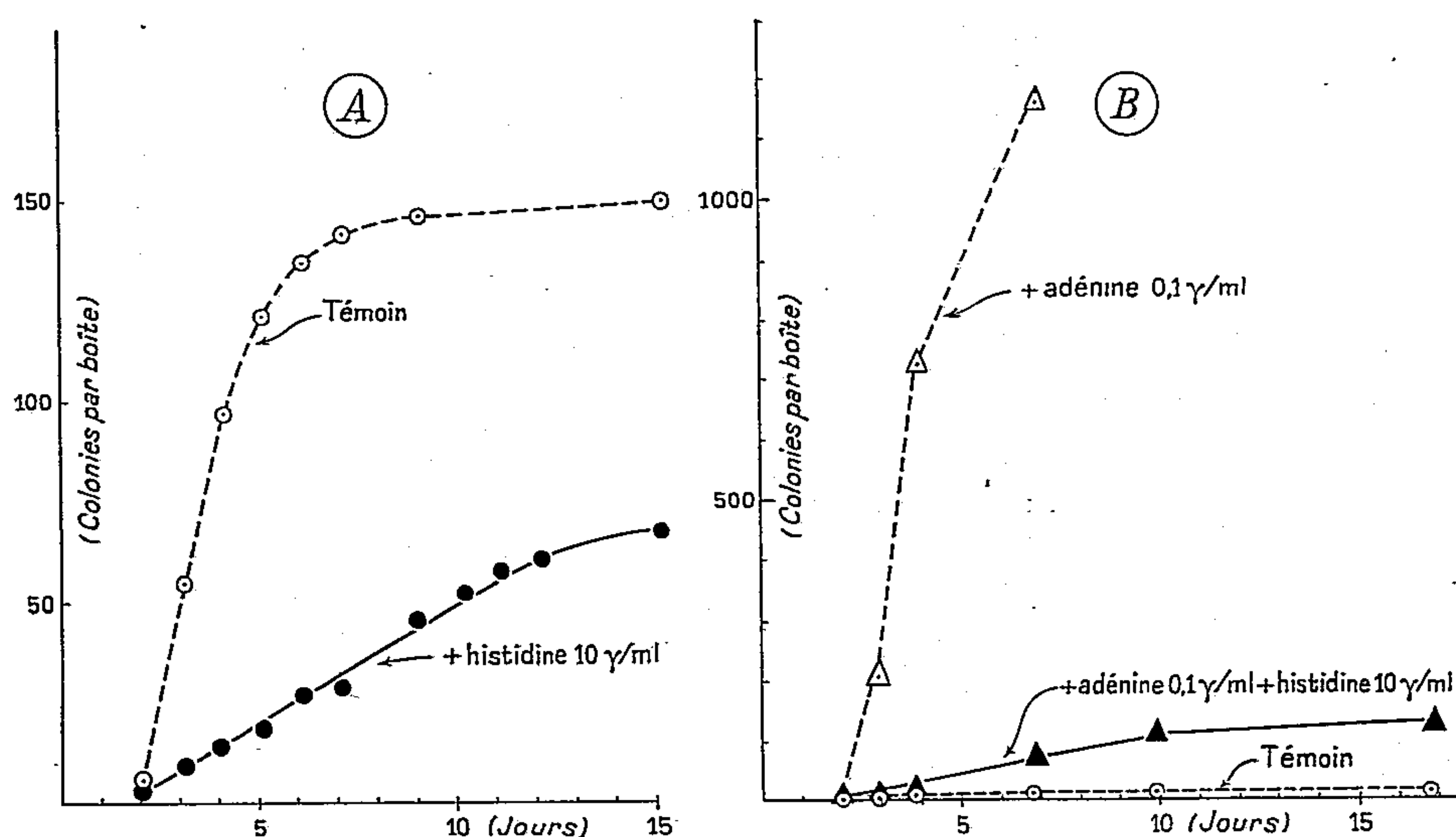
Il nous a paru important d'étudier si le métabolite produit par l'enzyme dont la formation se trouve sous le contrôle du gène peut influencer des propriétés de ce gène telles que la recombinaison ou la mutation.

Ce problème est difficile à aborder expérimentalement avec des mutants auxotrophiques habituels, nécessitant pour pousser la présence d'un seul métabolite essentiel. C'est pour cela que nous avons utilisé des mutants de *Saccharomyces cerevisiæ* qui, à la suite de la mutation du gène ad_3, exigent pour croître à la fois de l'adénine et de l'histidine [5], [6]. Roman [6] a montré qu'un diploïde hétéroallélique entre deux mutants ad_3 d'origine indépendante donne naissance végétativement à de fréquentes réversions prototrophes. Ces réversions résultent d'une recombinaison non réciproque, à l'intérieur du locus ad_3.

Nous avons trouvé que la croissance maximale du diploïde $ad_{3/3}/ad_{3\ 6}$ est fonction linéaire de la concentration d'adénine lorsque l'histidine se trouve en excès et réciproquement qu'elle est fonction linéaire de la concentration en histidine lorsque l'adénine se trouve en excès. Aucune colonie n'est visible lorsqu'on étale 10^2 cellules sur du milieu gélosé minimal [7] ou sur du milieu additionné seulement d'un des métabolites (20 μg/ml d'adénine ou 10 μg/ml de L-histidine). Lorsque 10^5 cellules sont étalées sur du milieu minimal, quelques colonies prototrophes apparaissent dès le deuxième jour. Il est important de noter que non seulement la taille mais surtout le *nombre des colonies prototrophes croît régulièrement* pendant les jours suivants (*fig.* A). Il est clair que chaque colonie nouvellement apparue provient d'un événement réversionnel indépendant et que la courbe d'accroissement reflète la fréquence de réversion dans le temps. Une analyse détaillée de ce phénomène a été effectuée en utilisant, en plus des techniques habituelles en génétique microbienne, l'examen microsco-

pique et le comptage direct des cellules étalées sur du milieu gélosé. Les points suivants ont été établis :

a. Sur du milieu minimal ordinaire les diploïdes hétéroalléliques auxotrophes continuent à réverser avec une fréquence de l'ordre de 10^{-4}/cellules/jour sans qu'il y ait une multiplication cellulaire décelable. Ceci se rapproche des phénomènes de mutation pendant la phase stationnaire étudiée chez les bactéries ([8]), ([9]) mais s'en distingue par sa fréquence qui est d'environ 5 000 *fois plus élevée.* Il est intéressant de constater que la réversion qui résulte d'une recombinaison somatique n'exige apparemment pas la division cellulaire.



Accroissement du nombre des colonies prototrophes en fonction du temps d'incubation à 28° C, lorsqu'on a étalé au temps zéro 270 000 cellules auxotrophes ($ad_{3/3}/ad_{3/6}$) par boîte de Pétri.

Fig. A. — Étalement sur du milieu minimal à bacto-agar « Difco ».

Fig. B. — Étalement sur du milieu minimal à bacto-agar « Difco » spécialement lavé (*voir* le texte).

b. La réversion nécessite pour se produire un certain métabolisme. Elle est très diminuée en absence de glucose ou en absence d'uracile chez l'homozygote *ura*⁻. Elle est également diminuée lorsque l'agar est lavé par un traitement à l'acide chlorhydrique et une précipitation à l'isopropanol. Dans ce cas, l'addition de traces d'adénine permettant tout au plus deux à trois divisions résiduelles fait apparaître un accroissement très rapide des réversions (*fig.* B).

c. L'addition d'histidine inhibe dans tous les cas l'accroissement des réversions. Cette inhibition est d'autant plus significative que l'histidine augmente la croissance résiduelle des auxotrophes. Pour en donner un exemple, dans l'expérience présentée par la figure B, le nombre moyen de cellules par microcolonie (qui résulte de la pousse résiduelle d'une cellule auxotrophe ensemencée au départ) est de 1,3 dans le témoin;

en présence d'adénine (0,1 μg/ml) il est de 6, tandis que, en présence d'adénine et d'histidine il est de 150. Par conséquent, *la fréquence de réversion calculée par cellule et par jour est diminuée* 500 *fois du fait de l'addition de l'histidine*. Plusieurs types d'expériences de reconstitution faites en milieux solides et liquides ont montré que l'histidine n'inhibe pas la croissance ni l'expression phénotypique des clones réversés établis et que toute interprétation fondée sur des mécanismes de sélection est à éliminer. Tout se passe comme si l'histidine inhibait l'événement réversionnel lui-même.

La suppression de la réversion par l'histidine pose plusieurs problèmes. Il importe de savoir dans quelle mesure le rôle de l'histidine est spécifique : *a.* si elle agit uniquement sur des réversions hétéroalléliques du locus ad_3; *b.* si d'autres substances peuvent avoir une action analogue. Quant au mécanisme de l'inhibition de la réversion deux interprétations sont possibles : l'histidine inhibe le phénomène de la recombinaison qui conduit à reconstituer l'allèle ad_3^+, ou bien l'histidine inhibe l'expression de l'allèle ad_3^+ lorsque celui-ci se trouve dans le cytoplasme formé en présence des allèles ad_3^- mais n'inhibe pas son expression lorsqu'il se trouve en présence du cytoplasme ad_3^+ [10].

(1) M. Cohn et J. Monod, in *Adaptation in microorganisms*, IIIe *Symp. Soc. Gen. Microb.*, Cambridge University Press, 1953, p. 132.

(2) H. J. Vogel, in *The chemical basis of heredity*, Johns Hopkins University Press, 1957, p. 276.

(3) B. Magasanik, *The chemical basis of development*, Johns Hopkins University Press, 1958, p. 485.

(4) L. Gorini, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1939.

(5) H. Roman, *C. R. Lab. Carlsberg*, série Physiol., 26, 1956, p. 299-314.

(6) H. Roman, *Cold Spring Harbor Symp. on Quant. Biology*, 21, 1956, p. 175; H. Roman, *Annales de Génétique*, 1, 1958, p. 11.

(7) Milieu G. de P. Galzy et P. P. Slonimski (*Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2423), enrichi en mésoinositol jusqu'à 24 mg/l et glucosé à 2 %.

(8) F. J. Ryan, *Genetics*, 40, 1955, p. 726.

(9) H. Marcovich, *C. R. Xe Congrès Intern. Génétique*, 1958, p. 179.

(10) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « Fondation Rockefeller ».

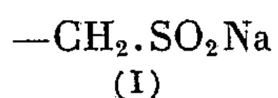
(*Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S.,
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

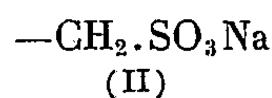
PHARMACOLOGIE. — *Préparation de nouveaux dérivés détoxifiés d'antibiotiques basiques.* Note de MM. **Jacques-Robert Boissier, Jean Philippe, Frédéric Zuckerkandl, Bernard Ores, Jean Teillon, Claude Dumont** et Mlle **Yvonne Boilot**, présentée par M. Léon Binet.

La condensation des antibiotiques dits basiques, du type streptomycine ou néomycine avec le méthane sulfinate ou le méthane sulfonate de sodium donne des composés définis, conservant *in vitro* et *in vivo* l'activité antibactérienne des antibiotiques d'origine, et d'une toxicité aigue et chronique nettement diminuée.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour diminuer la toxicité chronique des antibiotiques dits basiques, du type streptomycine (streptomycine et dihydrostreptomycine) ou néomycine (néomycines et kanamycine), cette toxicité étant, selon les cas, à prédominance rénale, vestibulaire ou cochléaire. Aucun des dérivés proposés ne résout entièrement la question.

Étant donné la parenté de structure de ces antibiotiques, qui comportent tous un certain nombre de groupements NH_2, nous avons essayé de diminuer leur toxicité en condensant sur une ou plusieurs fonctions amines de l'antibiotique, le groupe méthane sulfinate (I) ou le groupe méthane sulfonate (II).



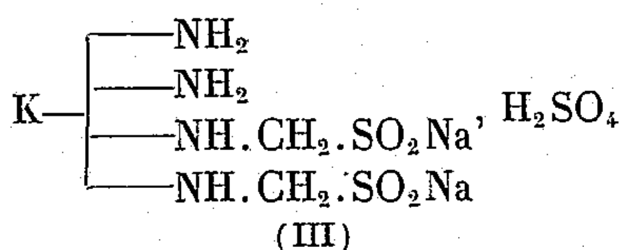


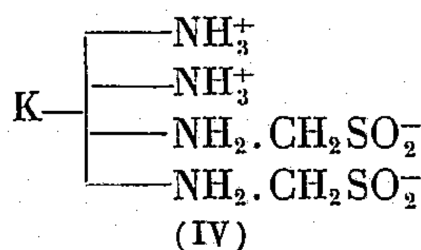
La réaction a lieu en milieu aqueux de préférence, en mettant en présence une molécule de l'antibiotique avec une ou plusieurs molécules de formaldéhyde sulfoxylate ou de formaldéhyde bisulfite, à température contrôlée variant entre 25 et 35° C, à une concentration comprise entre 200 et 300 000 mg/ml de l'antibiotique; la condensation est suivie par enregistrement continu du pH. Le produit obtenu est décoloré au charbon puis précipité dans le méthanol, essoré et séché.

On peut introduire, dans la molécule de l'antibiotique, autant de groupes (I) ou (II) qu'il y a de groupements amines. On obtient ainsi, si l'on prend la kanamycine comme exemple, la kanamycine N tétraméthane sulfinate de sodium.

On peut également condenser (I) ou (II) sur une partie seulement des groupements amines présents. En faisant réagir, par exemple, deux molécules de formaldéhyde sulfoxylate sur le monosulfate de kanamycine, on obtient le monosulfate de kanamycine N diméthane sulfinate de sodium (III).

Ce composé donne par déminéralisation le sel interne de l'acide kanamycine diméthane sulfinique (IV).





Nous avons préparé les N-méthane sulfinates et les N-méthane sulfonates d'un certain nombre d'antibiotiques basiques, notamment des dérivés de la dihydrostreptomycine, de la néomycine et de la kanamycine.

Le critère utilisé pour juger de leur toxicité aiguë a été la dose léthale 50, par voie intraveineuse, sur la Souris de 20 g, par rapport aux sulfates des antibiotiques de départ (résultats exprimés en milligrammes de base).

	P. M.	$[\alpha]_D^{20}$	DL. 50 (mg base (par 20 g).	Indice de détoxification.
(I) *Dihydrostreptomycine.*				
Sulfate : $C_{21}H_{41}O_{12}N_7, \frac{3}{2}H_2SO_4$	730,7	— 84	3	-
N-triméthane sulfinate de sodium : $C_{21}H_{36}N_7O_{12}(CH_2—SO_2Na)_3$	881,8	— 71	15,4	5
N-triméthane sulfonate de sodium : $C_{21}H_{36}N_7O_{12}(CH_2—SO_3Na)_3$	929,8	— 67	12,2	4
(II) *Néomycine.*				
Sulfate : $C_{23}H_{48}N_6O_{13}, 3H_2SO_4$	911	+ 56	0,59	-
N-hexaméthane sulfinate de sodium : $C_{23}H_{42}N_{13}O_6(CH_2—SO_2Na)_6$	1215	+ 38	30,3	51
N-hexaméthane sulfonate de sodium : $C_{23}H_{42}O_{13}N_6(CH_2—SO_3Na)_6$	1311	+ 36	30	51
(III) *Kanamycine.*				
Sulfate : $C_{18}H_{34}N_4O_{11}, H_2SO_4$	582	+125	6,95	-
N-tétraméthane sulfinate de sodium : $C_{18}H_{32}N_4O_{11}(CH_2—SO_2Na)_4$	884,5	73 ± 4	37,75	5,4
N-tétraméthane sulfonate de sodium : $C_{18}H_{32}N_4O_{11}—(CH_2—SO_3Na)_4$	-	80 ± 4	40	5,75
Monosulfate NN' diméthane sulfinate de sodium $C_{18}H_{28}O_{11}\langle {(NH—CH_2.SO_2Na)_2 \atop (NH_2)_2.H_2SO_4}$	783	90 ± 4	17,4	2,5
Monosulfate NN' diméthane sulfonate de sodium $C_{18}H_{28}O_{11}\langle {(NH—CH_2.SO_3Na)_2 \atop (NH_2)_2.H_2SO_4}$	815	81 ± 3	27	3,9
Sel interne de l'acide kanamycine diméthane sulfinique : $C_{18}H_{28}O_{11}\langle {(NH.CH_2.SO_2^-)_2 \atop (NH_3^+)_2}$	641	112 ± 3	49	7
Sel interne de l'acide kanamycine diméthane sulfonique : $C_{18}H_{28}O_{11}\langle {(NH—CH_2.SO_3^-)_2 \atop (NH_3^+)_2}$	672,7	102 ± 4	50	7,2

Ces composés ont été essayés, *in vitro*, sur une série de germes Gram-positifs et Gram-négatifs et de mycobactéries; à poids de base égal, ils ont la même activité que les sulfates correspondants. Ils se sont montrés également actifs *in vivo*.

La diminution de la toxicité chronique est également appréciable. Sur le Rat, les courbes de poids des animaux ayant reçu les différents dérivés sont superposables à celles des témoins, alors que celles des animaux traités aux sulfates de néomycine, de dihydrostreptomycine et de kanamycine montrent un net fléchissement. A l'autopsie, on observe une diminution de la néphrotoxicité d'autant plus nette que l'antibiotique étudié est plus toxique. Dans le cas de la néomycine et de la kanamycine, les sulfates occasionnent une néphrite aiguë grave et irréversible, les méthanes sulfinates et méthanes sulfonates une néphrite discrète, qui régresse après cessation du traitement (30 mg de base par kilogramme pour la néomycine; 400 mg pour la kanamycine, par voie sous-cutanée, durant 12 semaines). Dans le cas de la dihydrostreptomycine (600 mg/kg), les lésions rénales causées par le sulfate sont très discrètes; celles du méthane sulfinate ou du méthane sulfonate pratiquement inexistantes (Dr Jean Levaditi).

La toxicité vestibulaire et cochléaire des divers dérivés est actuellement en cours d'étude sur le Chat et le Rat.

A 15 h 55 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 10 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1959.

International Astronomical Union. International Scientific Radio Union. *Paris Symposium on radio astronomy.* I. A. U. symposium n° 9 U. R. S. I. symposium n° 1 held from 30 july to 6 august 1958. Edited by Ronald N. Bracewell. Stanford, Stanford University Press, 1959; 1 vol. 24 cm.

Agence internationale de l'énergie atomique. Colloque international organisé par la Société des Radio-Électriciens Paris. *L'électronique nucléaire.* Wien, Kärntner Ring, 1959; 1 vol. 24 cm.

International Atomic Energy Agency. *Directory of Nuclear reactors,* vol. I. *Power Reactors.* Vienne, Kärntner Ring, 1959; 1 vol. 29,5 cm.

United States atomic Energy Commission. *Rœntgens, rads, and riddles. A symposium on supervoltage radiation therapy,* Held at the medical division Oak Ridge, Institute of nuclear studies, july 15, 16, 17 and 18, 1956, edited by Milton Friedman, Marshall Brucer and Elizabeth Anderson. Washington, 1959; 1 vol. 26,5 cm.

Id. *Symposium on health physics in biology and medicine.* Held at the University of Puerto Rico School of medicine San Juan, may 26-28, 1958. Washington, 1959; 1 vol. 26,5 cm.

Alfred Haar Gesammelte Arbeiten. Im Auftrage der Ungarischen Akademie der Wissenschaften herausgegeben von Béla Szökefalvi-Nagy. Budapest, 1959; 1 vol. 28 cm (présenté par M. Hadamard).

Slovenská Akadémia Vied. *Aurel Stodola* 1859-1942. Pamiatke Storočnice Narodenia (Denkschrift zum 100. Geburtstag). Bratislava, 1959; 1 vol. 20,5 cm.

The Ciba Foundation for the promotion of international co-operation in medical and chemical research. *Report for the years* 1949-1959. London, Waterlow and Sons, 1959; 1 fasc. 18,5 cm.

Ministère des Mines et de l'Énergie de la République Malgache. *Atlas des fossiles caractéristiques de Madagascar* : Fascicule III, *Oxfordien*; fascicule IV, *Argovien-Rauracien,* par Maurice Collignon. Tananarive, 1959; 2 fasc. 26 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 OCTOBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

M. le **Président** informe l'Académie que la séance anniversaire de l'Institut ayant lieu le lundi 26 octobre, l'Académie tiendra sa prochaine séance hebdomadaire le mercredi 28.

M. **Maurice Fréchet** s'exprime en ces termes :

Une Session de l'Institut International d'Histoire des Sciences s'est tenue en Espagne du 1er au 7 septembre dernier.

La délégation française à cette Session comprenait seize membres. Le Comité National français d'Histoire des Sciences m'ayant fait l'honneur de me désigner pour présider cette délégation, il me revient de vous exposer brièvement quelques impressions sur cette réunion.

Au cours de ces séances ont été abordés des sujets très variés. Par exemple, a été étudié en détail le rôle de l'Espagne faisant connaître à l'Europe occidentale la science arabe du moyen âge et par là même la science grecque. Par exemple, encore, on a exposé de quelle façon l'Europe a été à l'origine de l'implantation et du développement de la science aux États-Unis et comment en sens inverse et postérieurement, l'Europe a bénéficié de l'avance technique et scientifique actuelle aux États-Unis.

De leur côté, les autorités espagnoles avaient préparé un programme aussi instructif qu'agréable de visites et d'excursions, programme qui a été couronné par un grand banquet près de l'Escurial.

Comme Français, nous avons eu à cette Session, deux motifs de satisfaction. Notre compatriote, M. Koyré (déjà Secrétaire perpétuel de l'Académie Internationale d'Histoire des Sciences) s'est vu décerner par la Société Américaine d'Histoire des Sciences, sa médaille d'or annuelle.

D'autre part, — contrairement à ce qui se passait depuis la dernière guerre dans les Congrès scientifiques internationaux où la langue anglaise était d'un usage presque exclusif (comme nous l'a signalé récemment à cette tribune, notre confrère, M. Heim) — les communications en anglais tout en restant les plus nombreuses, n'ont même pas atteint à cette Session la majorité et celles en français venaient (en nombre) immédiatement

à la seconde place. Pour préciser, sur 115 communications imprimées, 54 étaient en anglais, 42 en français et seulement 19 en d'autres langues.

Vous vous réjouirez avec moi de cette remontée du français. Mais il faut chercher les causes de cet effet.

Répartition surprenante : sur les 42 communications en français, une grosse majorité, soit 29, ont été dues à des savants de l'Est de l'Europe (dont, pourtant, plusieurs avaient utilisé l'anglais ou l'allemand). Tous les autres pays, le nôtre compris, n'en ont présenté que 13 en français.

Tout à fait indépendamment de nos préférences ou de nos opinions politiques, si justifiées soient-elles, il y a là un fait que nous avions prévu depuis longtemps et qui mérite toute votre attention.

Non seulement il est utile au progrès de la science qu'au moins dans les relations culturelles, la guerre froide ait presque complètement cessé, mais ce changement d'atmosphère, la participation croissante des pays de l'Est Européen aux organismes internationaux favoriseront de plus en plus le retour de notre langue à la place que nous désirons lui voir reprendre dans les relations internationales.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur Balthasar Van der Pol (*), *Correspondant pour les Sections des Académiciens libres et des Applications de la Science à l'Industrie*, par M. **Hippolyte Parodi**.

Le 6 octobre 1959, notre collègue **Balthasar Van der Pol**, Correspondant de l'Académie pour les Sections des Académiciens libres et des Applications de la Science à l'Industrie, s'est éteint à Wassenaar (Pays-Bas).

La variété et l'ampleur des travaux de Van der Pol, tant dans le domaine de la Physique que dans celui des Mathématiques pures et appliquées, avaient depuis longtemps retenu l'attention de notre Compagnie qui l'avait élu Correspondant en 1957.

Né à Utrecht en 1889, Balthasar Van der Pol fit de fortes études à l'Université de cette ville où, en 1916, il obtint le titre de gradué.

En 1916, il gagne l'Angleterre. Tout d'abord, à Londres, au Laboratoire du Professeur Fleming, il poursuit des recherches sur la Radioélectricité, puis à Cambridge sous la direction de Sir J. J. Thomson il se consacre durant deux ans à des travaux de Physique expérimentale. En 1919, de retour dans sa ville natale, il obtient le grade de Docteur ès sciences. Sa thèse, *High frequency measurements of glow discharges*, est très remarquée et le Professeur H. A. Lorentz le prend comme assistant.

En 1922, Van der Pol entre à la Société hollandaise Philips comme

chef du service des Études radioélectriques; il n'abandonnera ce poste que 27 ans plus tard pour prendre, à Genève, la direction du Comité consultatif international des Radiocommunications.

Ces occupations très absorbantes ne l'avaient cependant pas éloigné des fonctions universitaires auxquelles le désignait sa culture scientifique : de 1938 à 1949 il professe le cours d'Électricité théorique à l'Université de Delft. Notons que de 1945 à 1946 il fut président de l'Université temporaire d'Eindhoven qui se substitua aux autres universités hollandaises alors demeurées en territoire occupé.

Balthasar Van der Pol a été élu Membre de l'Académie royale des Pays-Bas en 1946.

Van der Pol a effectué d'importantes recherches mathématiques relatives à la théorie des équations différentielles non linéaires, aux équations de Mathieu et aux oscillations de relaxation. L'application de cette dernière théorie à certains phénomènes physiologiques, tels que les battements du cœur humain, lui a permis de construire, en collaboration avec J. Van der Mark, un modèle reproduisant correctement les courbes relevées directement sur des cœurs vivants.

Des recherches commencées en 1929 sur le calcul opérationnel d'Heaviside l'ont amené à publier, en 1950, en collaboration avec H. Bremmer, un Ouvrage : *Operational calculus based ou the two sided Laplace integral.*

En 1933 il a étendu la théorie des fonctions de Bessel et des polynomes de Tchebichef; en 1939 il a complété ses études sur la propagation des ondes radioélectriques à la surface d'une terre sphérique conductrice de dimensions finies. Les résultats obtenus ont été universellement adoptés et utilisés pour la répartition des fréquences en divers domaines de la Radio. Ces études ont conduit Van der Pol à mettre au point une théorie très complète de l'arc-en-ciel.

En 1942 il a étudié la théorie des nombres et en a appliqué les principes élémentaires à la théorie de la musique. En 1947 il a mis au point une méthode permettant d'étudier la fonction ζ de Riemann dans la bande critique par un procédé électromécanique qui lui a permis de confirmer, par expérience, la position d'environ 80 zéros calculés antérieurement. En 1951 Van der Pol a publié une liste des nombres premiers dans le champ complexe et a exposé les conséquences arithmétiques dérivant de la théorie des fonctions elliptiques.

Dans le domaine physique Van der Pol a particulièrement étudié, la conductibilité dans les gaz et il a été, l'un des premiers, à établir la théorie des mouvements des électrons dans les triodes. Ces recherches ont permis de réaliser diverses lampes nouvelles de T. S. F. En 1925 il a pu ainsi construire un émetteur à triode de 200 kW qui, après retouche, a permis d'assurer la liaison radiotéléphonique entre la Hollande et les Indes néerlandaises. En 1930 s'appuyant sur un théorème de réciprocité de Lorentz, Van der Pol a indiqué une nouvelle méthode de détermi-

nation de l'emplacement optimum des émetteurs de radio et, en collaboration avec K. F. Niesen et H. Bremmer il a repris l'étude de la propagation des ondes à la surface d'une terre plate ou sphérique. En 1935 il a réalisé diverses expériences sur l'interaction des ondes radioélectriques constituant ce qu'on appelle communément l'effet Luxembourg.

En 1936 il a étudié la question de l'accord des orchestres de différents émetteurs de radiodiffusion : il a pu mesurer cet accord et mettre en évidence les écarts existant entre les diapasons employés par divers orchestres européens.

Cette brève énumération des travaux de Balthasar Van der Pol tant en Mathématique qu'en Physique montre non seulement l'étendue de ses connaissances, mais encore le rôle éminent qu'il a joué dans le développement des Radiocommunications.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. le **Président** signale la présence de MM. **Waclaw Sierpinski** et **Salomon Lefschetz**, Correspondants de l'Académie; M. **René Fabre**, celle de M. **Bjarne Samdahl**, Membre de l'Académie des sciences de Norvège, Directeur de l'Institut de Pharmacie d'Oslo; M. **Pierre-Paul Grassé**, celle de M. **Eugène Pavlovsky**, Membre de l'Académie des sciences et de l'Académie de Médecine de l'Union des Républiques Socialistes Soviétiques; M. **René Garnier**, celle de M. **Masuo Fukuhara**, Professeur à l'Université de Tokyo; M. **Maurice Lemoigne**, celle de M. **Carlos Chagas**, Professeur de Biophysique à la Faculté de Médecine de Rio de Janeiro; M. **Roger Gautheret**, celle de M. **Albert Riker**, Président de la Section de Botanique de la « National Academy of Sciences » des États-Unis, Professeur de Pathologie végétale à l'Université du Wisconsin. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie de l'Ouvrage suivant dont il a écrit la *Préface : La Théorie physique au sens de Boltzmann, et ses prolongements modernes*, par René Dugas.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Pierre-Paul Grassé** :

J. N. Pawlowski Leben und Werk, herausgegeben von A. Borchert.

M. **Joseph Sivadjian** adresse en hommage à l'Académie une collection de ses travaux de Chimie biologique réalisés notamment par l'hygrophotographie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Arthur Birembaut. *Les deux déterminations de l'unité de masse du système métrique.*

2° Maurice Dodé. *Bases fondamentales et applications de la thermodynamique chimique.* Tome I. *Les principes, les systèmes idéaux gazeux et avec phases condensées pures.*

3° *Manuel de base de l'ingénieur,* rédigé par S. H:son Tideström. Tome I. *Mathématiques-Mécanique,* traduit par P. Chaumelle et A. Prévot.

4° Louis Mariot. *Groupes finis de symétrie et recherche de solutions de l'équation de Schrödinger.*

5° A. Pirie. *La menace radioactive. Danger des retombées radioactives provenant des explosions nucléaires.* Préface de Bertrand Russel. Traduit par Lucien Chopard.

6° Charles Pisot et Marc Zamansky. *Mathématiques générales. Algèbre-Analyse.*

7° Lucienne Félix. *Exposé moderne des mathématiques élémentaires.*

8° Geological Survey of Tanganyika. *Chimala.* Quarter degree sheet 71 S. W. — *Oldoinyo Ogol (Serengeti Plain-East).* Quater degree sheet 12 S. W. (Cartes).

9° *Studies on biochemical mutations in ophiostoma with special reference to some pyridoxamine-deficient strains,* par Eskil Wikberg (Thèse, Uppsala).

10° Jose Chelala-Aguilera. *Cinco ensayos sobre la vida sexual. — Inseminacion artificial. — Patologia y cirugia del cuello uterino. — Traumatismos cervicales producidos durante el parto denominado eutócico, descubiertos mediante un nuevo espéculum. — Ensayos sobre la vida sexual.* I.

11° International Atomic Energy Agency (Vienna). *International directory of Radioisotopes.* Volume I. *Unprocessed and processed radioisotope preparations and special radiation sources.*

12° *Journal de la Société des Océanistes.* Tomes I à XIV.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE

MÉCANIQUE. — *Sur un aspect des relations entre la Mécanique et les satellites artificiels de la Terre.* Note (*) de M. **Maurice Roy.**

Depuis un peu plus de deux ans que le premier *Spoutnik* a été lancé avec succès, un certain nombre d'autres expériences de Mécanique céleste ont été effectuées en U. R. S. S. et aux États-Unis, dont plusieurs restent en cours pour une durée plus ou moins considérable.

La circulation dans l'espace de ces satellites, puis planètes, artificiels a fourni pour la première fois à la Recherche spatiale le moyen d'effectuer des mesures et expériences au moyen d'appareils situés hors de l'atmosphère terrestre. En même temps un champ illimité a été ouvert décisivement au progrès de connaissances scientifiques qui intéressent à la fois de nombreuses disciplines et les conditions mêmes de la vie sur notre planète.

Sans essayer de résumer l'essentiel des connaissances plus ou moins certaines déjà acquises ainsi en deux années, on peut signaler au moins la possibilité démontrée d'assurer des communications radioélectriques à des distances comprises entre 10^5 et 10^6 km, l'existence de radiations intenses et probablement dangereuses pour l'être humain dans une ou plusieurs zone lointaines entourant notre globe, l'étalement plutôt que la concentration des couches ionosphériques remarquables, une valeur probablement très supérieure aux prévisions antérieures pour la densité de l'exosphère entre 200 et 500 km d'altitude, une dissymétrie possible du géoïde par rapport à la forme d'ellipsoïde de révolution, aplati aux pôles, couramment admise jusqu'ici.

Par contre et d'un point de vue proprement mécaniste, l'expression newtonienne de la loi d'attraction universelle semble jusqu'ici n'être pas mise en cause, et c'est même sur son admission comme loi fondamentale que reposent le calcul des trajectoires de satellites ou planètes artificiels et, à partir d'altérations constatées de ces trajectoires, la supputation de corrections qu'il conviendrait d'apporter à d'autres conceptions antérieures, telles que celles touchant à la distribution des masses de notre globe ou à la densité du milieu ultrararéfié qui l'entoure à grande distance.

Certes, dans l'état présent de la Science, la loi de gravitation newtonienne, fondée notamment sur les lois empiriques de Mécanique céleste formulées par Képler, reste confirmée comme précédemment, pour les corps célestes qui se meuvent à grande distance les uns des autres, par l'observation continuelle du mouvement de ces corps.

Mais, la circulation réalisée de satellites artificiels de la Terre pose

la question, en même temps qu'elle offre occasion et possibilité de l'étudier avec précision, de la validité de la forme newtonienne classique de la loi d'attraction à proximité du corps attirant principal.

Ayant eu récemment l'occasion de formuler en public une brève suggestion à ce sujet, je voudrais ici en préciser et développer l'idée.

Il s'agit, notamment pour des recherches fondamentales de Mécanique, de l'utilisation préférentielle de satellites équatoriaux.

Pour les satellites terrestres artificiels dont l'orbite est assez sensiblement inclinée sur le plan de l'équateur terrestre, notamment pour survoler les zones de latitude moyenne, chaque station d'observation ne peut observer au voisinage de sa verticale locale qu'un élément d'orbite quasi-invariable, et ceci à intervalle de plusieurs révolutions orbitales.

Pour un satellite équatorial, par contre, toute station d'observation sise près de l'équateur terrestre permet, autour de sa verticale locale, l'observation à chaque révolution d'un élément variable d'orbite, dont l'altitude évolue entre celles de périgée et d'apogée de ladite orbite. Or, l'observation autour de la verticale, aussi bien optiquement que radioélectriquement à partir d'un émetteur isotrope, est la plus favorable à la précision de la localisation et de la poursuite du mobile observé. A titre d'exemple pour fixer les idées quant à l'étendue et à la commodité de l'observation, indiquons qu'un satellite tournant dans le sens de la rotation de la Terre sur une orbite comprise entre les altitudes de 640 et de 3 200 km au-dessus de l'équateur passerait, à la verticale d'une même station équatoriale, toutes les 165 mn environ, à des altitudes variables entre les limites précédentes et avec une vitesse angulaire relative comprise entre 1,002 ef 0,504 mrad/s environ.

Selon la suggestion ainsi formulée, il semble permis d'estimer que le lancement de satellites à orbites sensiblement équatoriales et assez allongées et l'utilisation d'une chaîne de stations d'observation, quinconcées au voisinage de l'équateur et sur une suffisante variation de longitude, offriraient des conditions éminemment favorables à un programme de recherches spatiales intéressant fondamentalement la Mécanique en même temps que bien d'autres sciences, en visant à améliorer notamment la connaissance scientifique des trois objets suivants, dont le second et le troisième concernent particulièrement le domaine d'espace parcouru par les satellites en question : distribution des masses terrestres, résistance du milieu, valeur de l'exposant négatif de la distance d'attraction dans la loi quasi newtonienne de gravitation.

On peut remarquer que la réalisation et la localisation de telles recherches, associables à d'autres dans une utilisation combinée des mêmes satellites quasi-équatoriaux, pourrait intéresser des pays ou territoires de la Communauté française.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Deux remarques en relation avec le problème du disque tournant en théorie de la Relativité.* Note (*) de M. **Louis de Broglie.**

L'auteur développe deux remarques en relation avec le problème du disque tournant en théorie de la Relativité. La première montre l'existence d'un lien étroit entre la théorie relativiste des corps en rotation et l'idée de quantification. La seconde est relative à la rupture d'un corps en rotation par l'effet de la contraction de Lorentz.

A. La première des remarques que je vais développer, je l'avais faite, il y a environ 35 ans, mais je ne l'avais jamais publiée.

Considérons un train tournant avec une vitesse angulaire uniforme ω sur une voie circulaire C de rayon R de telle façon que l'avant du premier wagon touche l'arrière du dernier. Dans chaque wagon, est disposée une horloge ayant une période T_0 dans le système propre du wagon. Si l'on cherche à synchroniser toutes les horloges du train par le procédé de synchronisation d'Einstein, la transformation de Lorentz montre que, pour l'observateur galiléen qui voit tourner le train sur la voie circulaire avec la vitesse $v = \omega R$, les horloges placées dans deux wagons consécutifs, supposés de longueur infiniment petite dl, doivent après synchronisation donner des indications décalées de

$$(1) \qquad dt = -\frac{\beta}{c}\frac{dl}{\sqrt{1-\beta^2}} \qquad \left(\beta = \frac{v}{c} = \frac{\omega R}{c}\right).$$

Mais, et c'est là le point essentiel, cette synchronisation ne conduira à une détermination *uniforme* de la position des aiguilles des horloges tout le long du train que si l'on a

$$(2) \qquad \int_C \frac{\beta}{c}\frac{dl}{\sqrt{1-\beta^2}} = nT_0 \qquad (n \text{ entier}).$$

Supposons maintenant que chaque horloge du train ait une « fréquence » égale à

$$(3) \qquad \nu_0 = \frac{1}{T_0} = \frac{h}{m_0 c^2}$$

dans le système propre de son wagon, h étant la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et m_0 la masse propre de l'horloge. Du point de vue de la Mécanique ondulatoire, ceci veut dire que nous assimilons chaque horloge à un corpuscule de masse propre m_0 qui serait doué, suivant l'hypothèse fondamentale de la Mécanique ondulatoire, d'une fréquence propre interne donnée par (3).

Portant (2) dans (1), nous obtenons

$$(3) \qquad \int_C \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}\,dl = \int_0^{2\pi} p_\varphi\, d\varphi = nh \qquad (n \text{ entier}),$$

φ étant l'azimut et p_φ le moment cinétique de l'horloge par rapport au centre de C. Nous retrouvons ainsi la condition de quantification pour le mouvement d'une particule le long d'une trajectoire circulaire fermée telle qu'elle était admise par l'ancienne théorie des quanta.

En Mécanique ondulatoire, la quantité

$$d\Phi = \frac{2\pi}{h} p_\varphi \, d\varphi \tag{4}$$

représente la variation de la *phase* de l'onde associée au corpuscule quand l'azimut φ augmente de $d\varphi$ de sorte que la condition (3) exprime l'uniformité de cette phase le long de la trajectoire fermée comme je l'avais indiqué dès 1924 dans ma thèse de Doctorat.

On peut présenter ce qui précède un peu différemment en considérant un disque qui tourne d'un mouvement uniforme autour de son centre et une infinité de petites horloges de même période propre disposées le long d'un cercle centré sur l'axe du disque. On voit alors que la formule (1), dont dérive la formule (3) si l'on admet l'hypothèse (2), exprime la condition pour que la synchronisation des horloges soit uniforme.

Ces considérations, qu'on pourrait développer de diverses façons, montrent qu'il existe un lien profond entre la quantification et la manière, en général non univoque, dont est définie, en théorie de la Relativité, la variable temps à la surface d'un disque tournant [1] ou, plus généralement, à l'intérieur d'un corps en rotation. Et cette remarque, qui jette un pont entre la théorie des quanta et la théorie de la Relativité générale, pourrait peut-être, si elle était approfondie, conduire à mieux comprendre la nature de la quantification.

B. La seconde remarque que je voudrais présenter concerne le problème, si souvent discuté, de la rupture d'un disque solide en rotation par l'effet de la contraction de Lorentz.

Soit un disque circulaire solide en rotation autour de son centre. Chaque élément de sa circonférence périphérique doit subir la contraction de Lorentz tandis que la longueur de ses rayons reste invariable parce que, en chacun de leurs points, ils sont perpendiculaires à la vitesse locale du disque. Pour un observateur galiléen lié à l'axe fixe autour duquel tourne le disque, la circonférence du disque deviendra trop petite pour entourer toute sa surface. Beaucoup d'auteurs en ont conclu que, pour une contraction de Lorentz appréciable, le disque doit se fissurer radialement. Il y aurait donc rupture du disque solide par l'effet de la contraction de Lorentz.

Certains auteurs, pour éviter cette conclusion qui sans doute leur paraissait gênante, ont proposé l'hypothèse suivante : par suite d'une action de nature inconnue, le disque en rotation se contracterait radialement de telle façon que sa circonférence périphérique, bien que raccourcie par la contraction de Lorentz, resterait toujours suffisante pour envelopper exactement la surface du disque. Il n'y aurait pas alors de fissuration.

Cette hypothèse paraît un peu artificielle et il est facile de trouver un exemple où il semble bien que la rupture d'un corps solide par l'effet de la contraction de Lorentz doive nécessairement se produire. Considérons deux poulies de rayon r dont les axes parallèles sont situés à une distance D beaucoup plus grande que r. Une courroie qui passe sur les deux poulies a une longueur totale sensiblement égale à 2D (en raison de l'hypothèse $r \ll D$). Si les poulies se mettent à tourner en entraînant la courroie avec la vitesse $v = \beta c$, les brins parallèles de la courroie subiront la contraction de Lorentz et la longueur totale de la courroie deviendra sensiblement égale à $2D\sqrt{1-\beta^2}$. Comme la distance D des axes des poulies ne peut évidemment pas varier, une contraction de Lorentz appréciable devra nécessairement amener la rupture de la courroie. Il semble bien difficile ici d'éviter cette conséquence par une hypothèse analogue à celle qui a été proposée pour le disque tournant.

Le problème de la courroie en mouvement rapide n'est d'ailleurs pas sans relation avec celui du « voyageur de Langevin ». En effet, un être vivant transporté par la courroie en rotation doit vieillir moins vite qu'un observateur lié au bâti qui supporte les poulies.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) A. METZ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1460.

ZOOLOGIE. — *La famille des Nassulidæ* (Ciliata gymnostomatida) *et le genre* Nassulopsis *n. gen.* Note de M. **Emmanuel Fauré-Fremiet.**

La famille des Nassulidæ (Bütschli, 1889) groupe un ensemble restreint de Ciliés Gymnostomes appartenant au sous-ordre *Cyrtophorina* ([1]), ([2]), et caractérisés par : la position ventrale antérieure de la bouche; la présence d'une armature pharyngienne fibrillaire (nasse); une ciliature uniformément répartie sur toute la surface du corps; une frange ciliaire sub-orale et transversale plus ou moins étendue; un macronucleus du type normal ou homéomère ([3]). Les différentes espèces appartenant aux genres *Nassula* Ehrb., 1883; *Cyclogramma*, Perty, 1852; *Orthodon* Gruber, 1884; *Chilodontopsis* Blochmann, 1895; *Eucamptocerca* Da Cunbra, 1914; *Stomatophrya* Kahl, 1933 ([4]) répondent exactement à ce type structural; peut-être en est-il encore ainsi pour les genres *Schistophrya* Kahl, 1933; *Archinassula* Kahl, 1935 et *Chilodina* Sramek-Husek, 1957 ([5]), malgré les incertitudes laissées par leur description.

Par contre, le genre *Paranassula* créé par Kahl pour l'espèce *Nassula microstoma* Cohn, 1866 et le genre *Pseudomicrothorax* Mermod, 1914, doivent être mis à part et considérés suivant les interprétations proposées par Kahl ([4]) et par Corliss ([6]), comme des formes intermédiaires entre les Nassulidæ et les Ciliés Hymenostomatida.

Le genre *Nassula* compte à lui seul plus de vingt-cinq espèces, entre lesquelles on doit probablement trouver quelques synonymies; mais indépendamment d'une révision nécessaire, on peut constater que les espèces décrites dans ce genre peuvent être réparties en deux groupes distincts. Chez les unes, à l'exemple de *N. aurea* Ehrb., le corps est assez régulièrement ovoïde; le macronucleus est sensiblement sphérique; la frange sub-orale débute immédiatement au-dessous de la bouche et s'étend obliquement en contournant le côté gauche par un demi-tour de spire se terminant sur la face dorsale (*fig.* 1). Chez les autres, à l'exemple de *N. elegans* Ehrb., la forme est allongée, moins régulière, et parfois variable; le macronucleus est étiré en fuseau ou en boudin; il existe souvent quatre ou cinq vacuoles contractiles disposées sur une même ligne méridienne; enfin la frange sub-orale dessine autour du corps un tour de spire complet, montant de droite à gauche en passant au-dessous du cytostome (*fig.* 2).

La comparaison de ces deux types de *Nassula* conduit indirectement à discuter la signification d'un autre genre de la même famille des Nassulidæ.

Blochmann, 1895, a créé le genre *Chilodontopsis* pour une espèce décrite par Perty, 1852, sous le nom de *Chilodon depressa*; ce Cilié présente l'aplatissement dorso-ventral et l'aspect général caractéristique des Chilodonelliens; mais il diffère de ceux-ci en ce que sa face dorsale est entièrement ciliée.

Ch. depressa semble avoir été observé par divers auteurs mais parfois décrit sous des noms différents; tels seraient *Chilodon propellens* Gruber, 1884; *Ch. vorax* Stokes, 1888; *Chilodontopsis depressa* J. Roux, 1901. Les descriptions et les figures correspondantes sont inégalement précises, mais elles font toujours état : 1° de l'aplatissement dorso-ventral; 2° de la région antérieure légèrement déjetée vers la gauche en formant un « bec »;

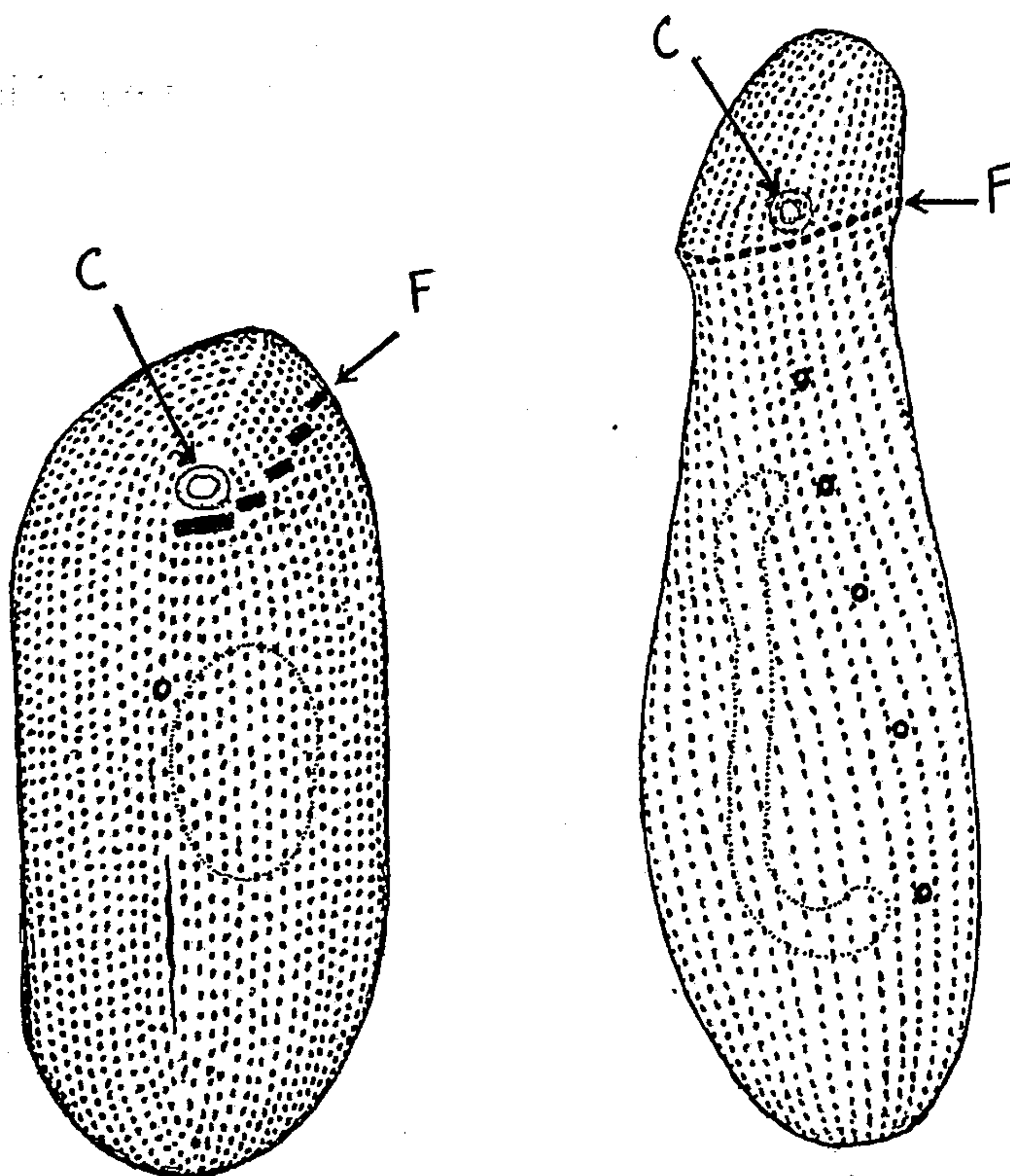


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Comparaison de l'infraciliature chez les genres *Nassula* et *Nassulopsis*; 1, *Nassula citrea*; 2, *Nassulopsis muscicola*.
c, cytostome; F, frange ciliaire sub-orale; noter les pores de la vacuole (*Nassula*) ou des vacuoles contractiles (*Nassulopsis*) et le contour du macronucleus.
(Schémas dessinés d'après les imprégnations à l'argent.)

3° d'une rangée ciliaire située entre la bouche et le « bec »; 4° d'un macronucleus plus ou moins ovoïde, de structure homogène. La présence d'une ciliature dorsale n'est pas toujours précisée et la ciliature ventrale est insuffisamment décrite de sorte qu'il est difficile de décider si la frange ciliaire représente la cinétie post-orale des Chilodonelliens chez lesquels le « bec » correspond au pôle apical, ou la frange sub-orale des *Nassula*, le bec correspondant alors au renflement latéral antérieur gauche de certaines espèces de ce genre.

Par contre, le doute ne semble pas permis en ce qui concerne le *Chilo-*

dontopsis bengalensis de Ghosh, 1921 que Bhatia, 1936 ([7]), figure avec un macronucleus hétéromère et qui doit être reclassé, d'accord avec Kahl, dans le genre *Chilodonella.*

En attendant que des observations plus précises permettent une exacte et complète description de l'espèce *Chilodontopsis depressa,* on doit reconnaître que la dénomination générique proposée par Blochmann s'applique à une Nassulidæ dont la forme rappellerait celle des *Chilodonella,* à cette différence près que la face dorsale de cet Infusoire serait entièrement ciliée.

Cependant, c'est à ce même genre *Chilodontopsis* que Kahl rattache deux Ciliés d'eau saumâtre montrant quelques caractères morphologiques que ne possèdent pas les espèces précédentes, mais qu'ils partagent, en fait, avec *Nassula elegans* Ehrb. Kahl a d'abord décrit l'une d'elles ([8]) sous le nom de *Ch. transversa* en même temps qu'il la comparaît à une espèce incertaine, de type chilodonellien, la *Nassula oblonga* de Maupas, 1883; puis il a cru devoir l'identifier en 1935 au *Ch. vorax* de Stokes. L'autre est une espèce de plus grande taille et de forme plus allongée qu'il a dénommée *Ch. elongata.*

Ch. vorax a été retrouvé en eaux douces par Dragesco ([9]) et par Sramek-Husek ([5]); *Ch. elongata* a été observé en eaux saumâtre ou marine par Dragesco et par moi-même dans les sables immergés de plages bretonnes. La comparaison des figures publiées par ces auteurs montre, comme celles de Kahl, que chez ces deux Ciliés l'aplatissement dorso-ventral, plus ou moins prononcé, est un caractère dont l'importance secondaire s'efface devant l'élongation du corps, l'étirement du macronucleus, la présence de plusieurs vacuoles pulsatiles, et surtout, la disposition de la frange ciliaire sub-orale qui dessine autour du corps un tour de spire complet. Or, ces caractères se retrouvent encore chez d'autres formes muscicoles ou d'eau douce, et ce sont en même temps, comme on l'a déjà dit, ceux de *Nassula elegans.* Ces diverses espèces correspondent ainsi au deuxième type structural reconnu chez le genre *Nassula* et forment un groupe homogène; leurs caractéristiques ne rappellent nullement les *Chilodonella* et les rapprochent bien davantage des *Nassula sensu stricto*; c'est pourquoi je propose de créer pour elles le genre nouveau *Nassulopsis.*

Afin de préciser l'une des particularités de ce genre, il faut revenir sur la frange ciliaire sub-orale des Nassulidæ. Décrite par Stein ([10]) comme « adoralen Wimperstreifen », et souvent figurée depuis lors comme une rangée de cirres, cette frange constitue en fait, malgré les comparaisons envisagées par Stein et par Bütschli, un dispositif, un organite particulier et propre à cette famille. Les « cirres » semblent être des pinceaux de cils serrés mais non coalescents; leur base, de forme généralement rectangulaire, est constituée par un triple rang de cinétosomes serrés les uns contre les autres. Au cours de la bipartition, la morphogenèse de la frange sub-orale s'effectue par la condensation et la multiplication localisée de cinétosomes sur un niveau déterminé de toute une série de cinéties méridiennes. Ces

cinéties semblent, dès lors, avoir été sectionnées au niveau de la série transversale ou oblique des pinceaux ciliaires ([11]).

Les groupes rectangulaires de cinétosomes constituant l'infraciliature de la frange sub-orale présentent une certaine rigidité et leur ensemble constitue une sorte de pièce squelettique superficielle. Chez les espèces du genre *Nassula*, cette infraciliature trace, sur la moitié gauche, un arc rigide au-dessus duquel la partie antérieure du Cilié montre une légère saillie fréquemment marquée par l'accumulation de corpuscules pigmentaires. Chez les espèces du genre *Nassulopsis*, cette même infraciliature s'étend à droite comme à gauche en traçant un tour complet d'une spire rigide; au-dessous de celle-ci, le corps s'amincit et s'allonge en une sorte de cou; au-dessus, la région antérieure s'arrondit en une sorte de chapeau ou de gland; cette « balanisation » (*fig.* 2) impose à presque toutes les espèces de ce genre nouveau un aspect particulier et de prime abord caractéristique.

On doit réunir dans le genre *Nassulopsis* les espèces suivantes :

a. N. (*Nassula*) *elegans* Ehrb; Kahl ([4]), Gelei ([12]), Sramek-Husek ([5]) ont exactement figuré le trajet de la frange sub-orale, le macronucleus ellipsoïde et la présence de plusieurs vacuoles contractiles, caractères que j'ai pu vérifier moi-même sur des exemplaires récoltés près de Paris ([13]); longueur variant de 100 à 300 μ.

b. N. (*Nassula*) *muscicola* Kahl; je rattache provisoirement à cette forme insuffisamment décrite par Kahl (et non pas au *Chilodontopsis muscorum* du même auteur) une espèce très voisine de la précédente (*fig.* 2) mais plus petite, et fréquemment trouvée dans des mousses, à Gif (longueur, 130 à 150 μ).

c. N. (*Chilodontopsis*) *elongata* Kahl; j'ai récolté dans l'aber de Roscoff une espèce étroitement comparable à celle décrite sous ce nom par Kahl ([4]) et trouvée par Dragesco ([9]) à la plage de Goulven (170 à 300 μ). Mer et eau saumâtre.

d. N. (*Nassula*) *bivacuolata* Sramek-Husek ([14]); frange sub-orale typique, mais macronucleus sphéroïde; deux vacuoles contractiles (110 à 200 μ); eau douce.

e. N. (*Chilodontopsis*) *vorax* Stokes. Kahl [([8]) et ([4])] et Sramek-Husek ([5]) figurent la frange sub-orale typique et le macronucleus ellipsoïde (90 à 150 μ); eau douce.

f. N. (*Nassula*) *brunnea* Fabre-Domergue. De nouvelles observations sont nécessaires pour définir la position générique de cette grande espèce marine ([15]), longue de 250 à 300 μ, flexueuse, possédant un long macronucleus en boudin, mais dont la frange sub-orale n'est pas décrite.

g. N. lagenula n. sp. (?); je désigne provisoirement sous ce nom un *Nassulopsis* typique, voisin des *N. elegans* et *muscicola*, récolté à l'étang du Puit près d'Argent, et dont l'étude est en cours.

D'autre part, le genre *Nassula* Ehrb, considéré *sensu stricto* confor-

mément aux précédentes remarques, comprend les espèces suivantes : *Nassula aurea* Ehrb, *N. ornata* Ehrb, *N. gracilis* Kahl, *N. tumida* Maskell dans les eaux douces; *N. picta* Greeff, muscicole; *N. labiata* Kahl, *N. citrea* Kahl (*fig.* 1) dans les eaux marines ou saumâtres.

A ces sept espèces, bien caractérisées aujourd'hui, on devra sans doute ajouter quelques autres formes, nouvelles ou déjà décrites, mais dont les caractères spécifiques restent à préciser.

(1) E. FAURÉ-FREMIET, *Bull. Soc. Zool.*, 75, 1950, p. 109-122.

(2) J. O. CORLISS, *Systematic Zool.*, 5, 1956, p. 68-91 et 121-140; *Arch. Protistenk.*, 102, 1957, p. 113-146.

(3) E. FAURÉ-FREMIET, *J. Protozool.*, 4, 1956, p. 7-17.

(4) A. KAHL, *Ciliata libera et ectocommensalia*, in *Tierwelt der Nord-und Ostsee*, II C, 1933, p. 29-146; *Wimpertiere oder Ciliata (Infusoria)*, in *Tierwelt Deutschlands*, 1, 1935, 886 pages.

(5) SRAMEK-HUSEK, *Acta Soc. Zool. Bohemaslovenica*, 21, 1957, p. 1-24.

(6) J. O. CORLISS, *J. Protozool.*, 5, 1958, p. 184-193; *Acta Biol. Acad. Sc. Hung.*, 8, 1958, p. 367-388.

(7) B. L. BHATIÀ, *The Fauna of British India. Ciliophora*, 1936, 493 pages, London.

(8) A. KAHL, *Arch. Hydrobiol.*, 19, 1928, p. 50-123.

(9) J. DRAGESCO, *Les Ciliés mésopsammiques littoraux. Systématique, morphologie, écologie. Thèse de Doctorat*, Faculté des Sciences, Paris, 1956 (sous presses).

(10) Fr. STEIN, *Der Organismus der Infusionsthiere*, 1859, Leipzig.

(11) E. FAURÉ-FREMIET, *Arch. d'Anat. Microsc. et de Morphol. exper.*, 39, 1950, p. 1-14.

(12) J. GELEI, *Acta biologica Hungar.*, 5, 1953, p. 259-343.

(13) E. FAURÉ-FREMIET et J. DRAGESCO, *Mécanismes physiques de l'ingestion des proies chez certains Ciliés, XIII*e *Congrès internat. de Zoologie*, Paris, 1948.

(14) SRAMEK-HUSEK, *Arch. Protistenk.*, 100, 1954, p. 246-267.

(15) FABRE-DOMERGUE, *J. Anat. Physiol.*, 21, 1885, p. 1-15.

(*Collège de France et Centre de Recherches hydrobiologiques du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

EMBRYOLOGIE. — *Sur les effets létal et tératogène obtenus à l'aide d'une nouvelle technique du refroidissement temporaire d'œufs de Poule.* Note de M. **Paul Ancel** et Mlle **Simone Calame.**

La modification de technique a pour but de ne faire intervenir que le seul facteur du refroidissement temporaire. Cette technique ne donne des résultats que si le refroidissement de l'œuf est fait à une température inférieure à 24°.

Parmi les malformations obtenues par l'un de nous (¹), en refroidissant temporairement l'œuf de Poule au cours de l'incubation, figure l'ablépharie localisée après refroidissement du 4ᵉ au 6ᵉ jour de l'incubation, avec une fréquence de 10,3 %, du 5ᵉ au 7ᵉ jour avec une fréquence de 13,1 et du 6ᵉ au 8ᵉ jour 3,6 %. La température au cours du refroidissement ayant varié, suivant les expériences, de 17 à 24°.

Dans ces recherches une fenêtre ronde d'environ 15 mm de diamètre avait été ouverte dans la coquille après 72 h d'incubation, et fermée par une lamelle de ruban adhésif. L'examen journalier permettant l'étude de tous les embryons au plus tard 24 h après leur mort.

Nous avons repris l'étude de l'ablépharie localisée après refroidissement du 4ᵉ au 6ᵉ jour et du 5ᵉ au 7ᵉ; mais, pour ne faire intervenir que le refroidissement temporaire comme facteur létal et tératogène, nous n'avons pas ouvert de fenêtre dans la coquille et n'avons examiné les embryons que le 23ᵉ jour de l'incubation (21 jours d'incubation et 2 de refroidissement).

Nous avons obtenu un certain nombre d'éclosions, les unes ont eu lieu spontanément, les autres ont été aidées par nous, en ce sens que l'embryon avait ébréché sa coquille et tout en restant vivant n'avait pu éclore au 23ᵉ jour. Nous l'aidions en achevant de briser la coquille. Quelques-uns d'entre eux porteurs d'ablépharie et que nous avons élevés se sont développés comme les témoins, mais un certain nombre présentaient de l'exomphalie, qui nous obligeait à les sacrifier.

Jours de refroidissement.	Nombre d'embryons refroidis.	Éclos ablépharíques sans aide.	Éclos ablépharíques avec aide.	Éclos ablépharíques total.	Embryons vivants 10 jours.	Morts ablépharíques.	Total des cas d'ablépharie.
5ᵉ au 7ᵉ.....	154	8	10	18	98	47	65
4ᵉ au 6ᵉ.....	150	4	6	10	104	52	62
	304	12	16	28	202	99	127
				9,2 %	51,4 %	32,5 %	41,7 %

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau qui donne pour les œufs refroidis du 4ᵉ au 6ᵉ jour et pour ceux refroidis du 5ᵉ au 9ᵉ, le nombre d'œufs embryonnés mis au froid, celui des poussins ablépharíques éclos avec aide et sans aide, le nombre des embryons vivants au 10ᵉ jour de l'incu-

bation (jour à partir duquel l'ablépharie localisée peut être diagnostiquée), celui des morts ablépharïques et enfin le total des cas d'ablépharie, cette malformation pouvant être unie ou bilatérale.

On voit, d'après ce tableau, que les éclosions des poussins ablépharïques ont été plus fréquentes après refroidissement du 5e au 7e jour (18 sur 154), 11,6 %, qu'après refroidissement du 4e au 6e jour (10 sur 150), 6,4 %. La proportion des éclosions sans aide du 5e au 7e jour (8 sur 18), 44,4 %, a été un peu plus fréquente aussi du 5e au 7e jour qu'après refroidissement du 4e au 6e jour (4 sur 10), 40 %. La proportion des embryons vivants au 10e jour après refroidissement du 5e au 7e jour (98 sur 154), 63,7 % a cependant été plus faible qu'après refroidissement du 4e au 6e jour (104 sur 150), 69,3 %. Au point de vue du total des cas d'ablépharie (morts ou vivants, éclos ou non), le résultat a été à peu près le même (65 sur 154) après refroidissement du 5e au 7e jour (42,2 %) au lieu de 62 sur 150 après refroidissement du 4e au 6e jour (41,3 %). L'avantage du refroidissement du 5e au 7e jour est donc la proportion plus grande de poussins ablépharïques obtenus.

La température au cours du refroidissement des œufs a une grande importance. Nous avons réalisé des expériences dans lesquelles cette température atteignait ou dépassait 24°. Les résultats obtenus ont été les suivants : sur 41 œufs refroidis du 5e au 7e jour, 25 embryons étaient vivants au 10e jour (60,9 %), et sur 52 œufs refroidis du 4e au 6e jour, 31 embryons étaient vivants au 10e jour (59,6 %). Donc au total 93 œufs embryonnés avec 56 embryons vivants au 10e jour (60 %) n'ont donné *aucun cas d'ablépharie*. A la suite des expériences d'Ancel et des nôtres, il apparaît que la meilleure température des œufs se situe entre 17 et 20° pour obtenir le maximum de cas d'ablépharie.

(1) P. Ancel, *J. Exp. Morph.*, 6, part 2, 1958, p. 335-345.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur les matrices stochastiques.* Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons une matrice stochastique, $A = (a_{ij})$, d'ordre n; on sait que tous les a_{ij} sont réels positifs et que, pour chaque ligne, on a

$$\sum_{j=1}^{n} a_{ij} = 1, \qquad (i = 1, 2, ., ., n).$$

Dans un travail antérieur ([1]), nous avons indiqué que les valeurs caractéristiques d'une telle matrice se situaient dans le disque d'équation

$$\text{(D)} \qquad |\min a_{ii} - z| \leqq 1 - \min a_{ii},$$

sur la frontière duquel se situe la valeur caractéristique triviale $z = 1$.

Nous nous proposons d'indiquer un procédé qui permet, dans de nombreux cas, d'améliorer la localisation précédente.

Les valeurs caractéristiques de A sont les racines de l'équation

$$\varphi(z) = \| a_{ij} - \delta_{ij} z \| = 0,$$

le déterminant qui figure au membre de gauche étant de degré n.

En additionnant toutes les colonnes du déterminant à la première et en prenant ensuite pour élément pivot de la méthode de Chiò de développement d'un déterminant, le premier élément de la première ligne qui se trouve égal à l'unité après la mise en facteur de $1 - z$, l'équation précédente s'écrit

$$(1 - z) \begin{vmatrix} a_{22} - a_{12} - z & a_{23} - a_{13} & \dots & a_{2n} - a_{1n} \\ a_{32} - a_{12} & a_{33} - a_{13} - z & \dots & a_{3n} - a_{1n} \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots & \dots\dots\dots \\ a_{n2} - a_{12} & a_{n3} - a_{13} & \dots & a_{nn} - a_{1n} - z \end{vmatrix} = 0.$$

Il apparaît alors que les valeurs caractéristiques de A, celle égale à $+1$ mise à part, se situent dans le domaine (D_1) réunion des $(n - 1)$ disques d'équations

$$| a_{kk} - a_{1k} - z | \leqq \sum_{\substack{\mu=2 \\ \mu \neq k}}^{n} | a_{k\mu} - a_{1\mu} | \qquad (k = 2, 3, \dots, n).$$

Dans bien des cas, le domaine (D_1) est contenu dans le disque (D), ce qui permet d'améliorer la localisation.

Notons qu'il peut se faire que les $(n-1)$ disques précédents soient *disjoints*; les valeurs caractéristiques de A sont alors toutes réelles. Un nouvel avantage de la méthode indiquée apparaît ici.

Exemple. — Soit la matrice stochastique

$$A=\begin{pmatrix} 0,8 & 0,1 & 0,1 \\ 0,1 & 0,7 & 0,2 \\ 0,5 & 0,3 & 0,2 \end{pmatrix}.$$

Le domaine (D) est défini par l'inégalité

$$|0,2-z|\leqq 0,8.$$

Le domaine (D_1) est la réunion des deux disques :

$$|0,6-z|\leqq 0,1, \qquad |0,1-z|\leqq 0,2.$$

Le domaine (D_1) est contenu dans (D) et comme les disques précédents sont disjoints, les valeurs caractéristiques de A sont réelles.

Remarque. — La méthode précédente est susceptible de variantes.

Pour appliquer la méthode de Chiò, nous avons ajouté à la première, toutes les colonnes du déterminant qui figure dans $\varphi(z)$. Nous aurions pu, tout aussi bien, ajouter les colonnes à l'une quelconque d'entre elles. Après la mise en facteur de $(1-z)$, tous les éléments de cette colonne sont égaux à l'unité. En prenant pour élément pivot l'élément de cette colonne qui se situe sur la ligne dont aucun élément ne renferme la variable z, on parvient à un déterminant qui permet une nouvelle localisation.

L'intersection des diverses localisations ainsi obtenues conduit souvent à une amélioration.

C'est ainsi qu'en reprenant l'exemple précédent, on trouve que les valeurs caractéristiques, autres que $+1$, de la matrice envisagée se situent, l'une dans l'intersection des deux disques

$$|0,5-z|\leqq 0,1, \qquad |0,7-z|\leqq 0,1,$$

l'autre dans l'intersection des disques d'équations

$$|0,4-z|\leqq 0,4, \qquad |0,1-z|\leqq 0,2.$$

L'amélioration est évidente. De plus, on note que la plus petite des valeurs caractéristiques est non négative.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) M. PARODI, *La localisation des valeurs caractéristiques des matrices*, Gauthier-Villars, Paris, 1959, p. 63.

ALGÈBRE. — *Sur la classification des groupes algébriques semi-simples.* Note (*) de M. **Jacques Tits**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

On énonce un « théorème de Witt » pour les groupes algébriques semi-simples : un tel groupe est, *grosso modo* déterminé par sa « partie anisotrope ». On donne des conditions nécessaires et suffisantes — ou seulement nécessaires — d'existence d'un groupe de type donné ayant une « partie anisotrope » donnée.

1. Soient K un corps de caractéristique o [1]; L une extension galoisienne finie de K, de groupe Γ; $\mathfrak{G}$ une algèbre de Lie semi-simple complexe de dimension d; $\mathfrak{H}$ une sous-algèbre de Cartan de $\mathfrak{G}$; $A = \{\alpha_1, \ldots, \alpha_r\}$ un système de racines simples de $\mathfrak{G}$ (relatives à $\mathfrak{H}$); G un groupe algébrique connexe de type $\mathfrak{G}$, défini sur K et normal sur L [2]; H un sous-groupe de Cartan défini sur L et se décomposant sur L en un produit de groupes isomorphes au groupe multiplicatif; pour toute racine α de $\mathfrak{G}$, X_α le « groupe à un paramètre » correspondant à α (dans la décomposition de G relative à H); pour toute partie $B \subseteq A$, G(B) le sous-groupe de G engendré par H, les $X_{\alpha_i} (\alpha_i \in A)$ et les $X_{-\alpha_j} (\alpha_j \in A - B)$; $G^s(B)$ la « partie semi-simple » de G(B) engendrée par les X_{α_j} et les $X_{-\alpha_j} (\alpha_j \in A - B)$; $\mathcal{C}(B)$ [resp. $\mathcal{C}^s(B)$] la classe des sous-groupes de G définis sur L et conjugués (sur L) à G(B) [resp. à $G^s(B)$]; $\mathfrak{G}_B$ la sous-algèbre de $\mathfrak{G}$ ayant pour système de racines simples A — B. $G^s(B)$ est un groupe de type $\mathfrak{G}_B$, défini sur L et normal sur L. Le groupe Γ opère naturellement sur les points et les sous-groupes de G définis sur L; il permute les $\mathcal{C}(\alpha_i)$ entre elles. Soient $\Pi(A)$ le groupe des permutations des α_i et $\sigma_G : \Gamma \to \Pi(A)$ l'homomorphisme défini par $\gamma(\mathcal{C}(\alpha_i)) = \mathcal{C}(\sigma_G(\gamma)(\alpha_i))$ [on sait que si $\alpha_i \neq \alpha_j$, $\mathcal{C}(\alpha_i) \neq \mathcal{C}(\alpha_j)$]. Le schéma de Dynkin $\Delta(A)$ de A est invariant par les éléments de $\sigma_G(\Gamma)$.

Théorème 1. — *Si l'une des deux classes* $\mathcal{C}(B)$ *et* $\mathcal{C}^s(B)$ *renferme des sous-groupes définis sur* K, *il en est de même de l'autre*; *deux sous-groupes appartenant à* $\mathcal{C}(B)$ [*à* $\mathcal{C}^s(B)$] *et définis sur* K *sont conjugués sur* K.

Lorsque les hypothèses du théorème 1 sont remplies, on dira que B est G-K-*permis*; B est alors invariant par $\sigma_G(\Gamma)$.

Proposition 1. — *Soient* B_1, $B_2 \subseteq A$ *invariants par* $\sigma_G(\Gamma)$. *Alors,* $B_1 \cup B_2$ *est* G-K-*permis si et seulement si* B_1 *et* B_2 *le sont. Autrement dit, il existe un ensemble* G-K-*permis maximum* $P_G \subseteq A$, *et les ensembles* G-K-*permis sont les parties de* P_G *invariantes par* $\sigma_G(\Gamma)$.

Si P_G est vide, on dira que G est *anisotrope* (exemple : les groupes orthogonaux correspondant aux formes quadratiques anisotropes; lorsque K = R, anisotrope = compact).

2. On supposera dorénavant que le centre de G est trivial. Soient $B \subseteq A$ un ensemble G-K-permis et $F_B \in \mathcal{C}^s(B)$ un groupe défini sur K. F_B est une K-forme d'un groupe de type $\mathfrak{G}_B^1$, normale sur L, qui dépend

seulement (à un K-isomorphisme près) de G et B, et non du choix de F_B dans $\mathcal{C}^s(B)$ (*cf.* théorème 1). Réciproquement :

THÉORÈME 2. — G *est déterminé* (*à un* K-*isomorphisme près*) *par* σ_G, B *et* F_B. *On écrira* $G = \mathfrak{G}(\sigma_G, B, F_B)$.

Remarque : $P_{F_B} = P_G \cap (A - B)$. En particulier, F_{P_G} est anisotrope. On peut dire, *grosso modo*, que G est déterminé par σ_G et par sa « partie anisotrope » F_{P_G}.

COROLLAIRE. — *Quand* K = R, G *est déterminé par* σ_G *et* P_G.

PROPOSITION 2. — *Quand* K = R, *la dimension* d_k *des sous-groupes compacts maximaux de* G *et la dimension* d_a *de sa « partie anisotrope » sont liées par la relation*

$$\delta = d - 2d_k = \nu - d_a,$$

où ν *représente le nombre des éléments de* B *invariants par* $\sigma_G(\Gamma)$. (δ est le caractère de la forme réelle G, au sens de É. Cartan.)

3. Comme précédemment, $B \subseteq A$. Pour tout $\alpha \in A - B$, on désignera par ϖ_α le poids dominant fondamental de $\mathfrak{G}_B$ associé à α. Soit β une racine de $\mathfrak{G}$ telle que les entiers $\beta_\alpha = -2(\alpha, \beta)/(\alpha, \alpha)$ soient $\geqq 0$ pour tout $\alpha \in A - B$ [3]. La restriction $-\beta_B = \sum_{\alpha \in A - B} \beta_\alpha \varpi_\alpha$ de $-\beta$ à $\mathfrak{H}_B = \mathfrak{H} \cap \mathfrak{G}_B$ est le poids dominant d'une représentation irréductible ρ_β de $\mathfrak{G}_B$. Si F est un groupe quelconque de type $\mathfrak{G}_B$, défini sur L et normal sur L, nous désignerons encore par ρ_β la représentation linéaire rationnelle de F définie sur L, qui correspond à la représentation ρ_β de $\mathfrak{G}_B$ [4], à supposer que cette représentation de F existe (il peut arriver que ρ_β soit définie seulement pour certains revêtements de F).

THÉORÈME 3. — *Soient* $\sigma : \Gamma \to \Pi(A)$ *un homomorphisme tel que* $\sigma(\Gamma)$ *conserve* $\Delta(A)$, B *une partie de* A *invariante par* $\sigma(\Gamma)$, *et* F *un groupe connexe de type* $\mathfrak{G}_B$, *défini sur* K, *normal sur* L, *et tel que* σ_F *soit la restriction de* σ *à* A — B. *Alors le groupe* $\mathfrak{G}(\sigma, B, F)$ *existe si et seulement si* F *possède une représentation linéaire rationnelle fidèle* ρ, *définie sur* K, *qui se décompose sur* L *en une somme directe* $\rho = \sum_{\beta \in B} \rho'_\beta$, *avec* $\rho'_\beta \cong \rho_\beta$ (*sur* L), *et telle que* Γ, *qui opère naturellement sur l'espace de la représentation* ρ, *permute de la façon suivante les* $\rho'_\beta : \gamma(\rho'_\beta) = \rho'_{\sigma(\gamma)(\beta)}$.

En bref, et par abus de langage, on peut dire que $\mathfrak{G}(\sigma, B, F)$ *existe si et seulement si la représentation* $\sum_{\beta \in B} \rho_\beta$ *de* F *existe, est fidèle et est définie sur* K.

Exemples. — *a.* Soit $\mathfrak{G} = \mathbf{E}_r$ (r = 6, 7 ou 8) et soient les α_i numérotées comme suit : $1\overset{}{2}\underset{4}{3}5\ldots r$. On cherche tous les groupes G tels que σ_G = id. et $P_G = A - \{\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5\}$. La « partie anisotrope » F_{P_G}, de type $\mathbf{D}_4$, doit posséder sur K la représentation « usuelle » de poids dominant ϖ_{α_2}

(i. e. ρ_{α_1}) et la représentation semi-spinorielle de poids dominant ϖ_{α_5} (i. e. ρ_{α_6}; les éventuelles ρ_{α_7} et ρ_{α_8} sont triviales). Les groupes du type envisagé sont donc en correspondance biunivoque avec les formes quadratiques à huit variables, anisotropes sur K, telles qu'il y ait des semi-spineurs définis sur K, ou encore, avec les algèbres de Cayley-Dickson sur K. Lorsque $K = R$, on retrouve les formes. $\mathbf{E}_{6(-26)}$, $\mathbf{E}_{7(-25)}$ et $\mathbf{E}_{8(-24)}$ (*cf.* la proposition 1).

b. Même question pour $\mathfrak{G} = E_6$, $\sigma = \text{id.}$ et $P_G = \{\alpha_3, \alpha_4\}$. On trouve cette fois que les G en question correspondent biunivoquement aux algèbres à division de degré 3 sur K.

4. Théorème 4. — *Si* $\mathfrak{G}$ *est simple, si* $-\mu$ *est la racine dominante de* $\mathfrak{G}$ *et si* $G = \mathfrak{G}(\sigma, B, F)$ *existe,* F *possède une représentation définie sur* K *et équivalente* (*sur* L) *à* ρ_μ.

Corollaire. — *S'il y a une racine* $\alpha_0 \in A - B$ *telle que* $\mu_\alpha = \delta_{\alpha,\alpha_0}$ *pour toute* $\alpha \in A - B$, *et si* α_0 *appartient à un idéal de type* **A** *de* G'_B *et correspond à une extrémité du schéma de Dynkin de cet idéal, toutes les racines simples de celui-ci appartiennent à* P_G.

Exemple. — Soit $\mathfrak{G} = \mathbf{E}_7$ (resp. $\mathbf{E}_8$). On a $\mu_{\alpha_i} = \delta_{i,1}$ (resp. $\delta_{i,8}$) En faisant $B = \{a_4\}$, on voit que si $\alpha_4 \in P_G$, $P_G = A$ et G est normal sur K.

5. Soit $\tau_\mathfrak{G}$ l'unique permutation des α_i telle que $-\alpha_i \to \tau_\mathfrak{G}(\alpha_i)$ soit une opération du groupe de Weyl ([5]).

Théorème 5. — *Si* $B \subseteq A$ *est* G-K-*permis, il en est de même de* $\tau_\mathfrak{G}(B)$. *Si* $B, B' \subseteq A (B \cap B' = \emptyset)$ *sont* G-K-*permis, il en est de même de* $\tau_{\mathfrak{G}_B}(B')$

Exemple. — Soit $\mathfrak{G} = \mathbf{A}_r$, soient les α_i numérotés dans l'ordre naturel et soit $\sigma_G = \text{id.}$ Alors, les seuls P_G possibles sont les ensembles $\{\alpha_m, \alpha_{2m}, \ldots, \alpha_{n+1-m}\}$, avec $m \mid n+1$ ([6]), ([7]).

(*) Séance du 12 octobre 1959.

([1]) Hypothèse de commodité. L'essentiel reste vrai en caractéristique $p \geq 7$ (et probablement aussi pour $p = 5$).

([2]) Le quotient de G par son centre est isomorphe sur L au groupe de Chevalley (*Tôhoku Math. J.*, 7, 1955, p. 14-66) de type $\mathfrak{G}$.

([3]) Par exemple $\beta \in B$, ou bien $-\beta$ est la racine dominante de $\mathfrak{G}$. Notons que dans le premier cas, les entiers β_α se déduisent immédiatement du schéma de Dynkin $\Delta(A)$.

([4]) K étant de caractéristique o, la signification donnée à cette expression est évidente. Le passage à une caractéristique $p \geq 5$ ne présente d'ailleurs pas de difficulté parce que seules certaines représentations très particulières des algèbres simples interviennent ici.

([5]) Si $\mathfrak{G} = \mathbf{A}_r$, $\mathbf{E}_6$ ou $\mathbf{D}_{2k+1}$, $\tau_\mathfrak{G}$ est l'automorphisme d'ordre 2 de $\Delta(A)$; si $\mathfrak{G}$ = une autre algèbre simple, $\tau_\mathfrak{G} = \text{id.}$; si $\mathfrak{G} = \mathfrak{G}_1 + \mathfrak{G}_2$, $\tau_{\mathfrak{G}_i}$ est la restriction de $\tau_\mathfrak{G}$ à l'ensemble des racines simples de $\mathfrak{G}_i$.

([6]) C'est aussi une conséquence des résultats de W. Landherr (*Hamb. Abhandl.*, 11, 1935, p. 41-64; *cf.* aussi N. Jacobson, *Duke Math. J.*, 4, 1938, p. 534-551).

([7]) Des remarques de M. Lazard et de J.-P. Serre nous ont permis d'améliorer cette Note sur plusieurs points.

GÉOMÉTRIE. — *Théorie de Hodge-de Rham en métriques de signature quelconque.* Note de M. **André Avez**, présentée par M. Joseph Pérès.

On donne quelques propriétés globales des variétés closes et orientables qui vérifient le théorème de décomposition de Hodge; en particulier on détermine celles de dimension 2.

Notations. — Ce sont celles de M. Lichnerowicz [1].

Nous appelons théorème de décomposition l'énoncé suivant.

Étant donnée une p-forme arbitraire s sur une variété close orientable V_n, *il existe une* $p-1$*-forme* β, *une* $p+1$*-forme* ν *et une p-forme r telles que*

$$s = d\beta + \delta\nu + r, \qquad dr = \delta r = 0.$$

Toute variété où ce théorème est vrai sera dite de G. de Rham.

1. *Variétés de G. de Rham à deux dimensions.* — Le cas des métriques elliptiques résolu, il reste à examiner celui des métriques hyperboliques normales. Les variétés closes, orientables, à deux dimensions, munies d'une telle métrique sont de caractéristique $\chi(V_2)$ nulle, donc homéomorphe au tore T_2. D'autre part, il est clair que pour cette dimension le théorème de décomposition équivaut à : *L'équation* $\Delta_2 X = f$, *où* X *et* f *sont des fonctions,* Δ_2 *le laplacien, est résoluble en* X *si et seulement si* $\iint_{V_2} f\, d\sigma = 0$, *où* $d\sigma$ *est l'élément d'aire de* V_2.

Théorème 1. — T_2 *muni d'une métrique pseudo-euclidienne est une variété de G. de Rham si et seulement si les géodésiques isotropes ne sont pas fermées.*

La démonstration est laissée au lecteur.

Théorème 2. — *Si* V_2 *munie de la métrique* $g_{\alpha\beta}$ *est une variété de G. de Rham, elle l'est encore dans la métrique* $\exp(r)\, g_{\alpha\beta}$, *où r est une fonction sur* V_2.

En affectant du signe * les éléments relatifs à la métrique $\exp(r)\, g_{\alpha\beta}$, on trouve que

$$\overset{*}{\Delta}_2 X = \exp(-r)\, \Delta_2 X. \tag{1}$$

Supposons que f soit une fonction telle que

$$\iint_{V_2} f\, d\overset{*}{\sigma} = 0, \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad \iint_{V_2} f \exp(r)\, d\sigma = 0.$$

L'équation $\Delta_2 X = \exp(r) f$ est alors soluble, par hypothèse, donc aussi l'équation $\overset{*}{\Delta}_2 X = f$ d'après (1).

Théorème 3. — *Les variétés* V_2 *de G. de Rham, à métriques indéfinies, sont globalement conformes à* T_2 *muni de sa métrique pseudo-euclidienne et leurs géodésiques isotropes ne sont pas fermées.*

Un calcul facile donne

$$\check{R} = \exp(-r)[R - \Delta_2 r]. \tag{2}$$

Comme $\chi(V_2) = 0$, la formule

$$\chi(V_2) = -\frac{1}{4\pi}\iint_{V_2} R\, d\sigma,$$

vraie en métriques de signatures quelconques, donne

$$\iint_{V_2} R\, d\sigma = 0.$$

Or V_2 munie de $g_{\alpha\beta}$ est de G. de Rham, on peut donc trouver une fonction r telle que $\Delta_2 r = R$. D'après (2), $\check{R} = 0$, la métrique $\exp(r)\, g_{\alpha\beta}$ est donc pseudo-euclidienne. Le théorème 2 montre alors que V_2 munie de $\exp(r)\, g_{\alpha\beta}$ est de G. de Rham.

D'après le théorème 1 les géodésiques isotropes de cette métrique ne peuvent être fermées. Il en est donc de même pour la métrique conforme $g_{\alpha\beta}$.

2. *Propriétés globales des variétés de G. de Rham.* — LEMME. — *Si, étant donnée une p-forme u sur V_n, pour toute p-forme α on a $\langle du, d\alpha \rangle = 0$, alors $du = 0$. Même propriété en substituant δ à d.*

Soit s une $p+1$-forme arbitraire. D'après le théorème de décomposition, il existe des formes α, β, γ telles que $s = d\alpha + \delta\beta + \gamma$, $\delta\gamma = 0$. Par hypothèse $\langle du, d\alpha \rangle = 0$; d'autre part $\langle du, \delta\beta \rangle = 0$, $\langle du, \gamma \rangle = \langle u, \delta\gamma \rangle = 0$; donc $\langle du, s \rangle = 0$. t étant une $(p+1)$-forme arbitraire, cette relation s'écrit, si l'on pose $s = t\,(t, d\alpha)$:

$$\langle (t, du), (t, du) \rangle = 0.$$

D'où $(t, du) = 0$ et $du = 0$ puisque t est arbitraire. Idem en remplaçant d par δ.

THÉORÈME 4. — *Si a et b sont deux constantes non nulles, u une p-forme de V_n on a*

$$du = \delta u = 0 \Leftrightarrow a.d\delta u + b.\delta du = 0,$$

En particulier une forme harmonique est fermée et cofermée.

Il est évident que $du = \delta u = 0 \Rightarrow a.d\delta u + b.\delta du = 0$. Réciproquement $a.d\delta u + b.\delta du = 0$ entraîne pour toute p-forme s :

$$a\langle \delta u, \delta s \rangle + b\,\langle du, ds \rangle = 0. \tag{3}$$

D'après le théorème de décomposition il existe des formes α, β, γ telles que $s = d\alpha + \delta\beta + \gamma$ avec $\delta\gamma = 0$. En remplaçant dans (3) s par $s - d\alpha$ on trouve $\langle du, ds \rangle = 0$, d'où $\langle \delta u, \delta s \rangle = 0$. Comme s est arbitraire, le lemme entraîne $du = \delta u = 0$.

THÉORÈME 5. — *La décomposition de Hodge-de Rham est unique.*

Soit

$$u = d\alpha + \delta\beta + \gamma = d\alpha' + \delta\beta' + \gamma, \qquad \text{avec} \qquad d\gamma = d\gamma' = \delta\gamma = \delta\gamma' = 0.$$

On tire

$$d(\alpha - \alpha') + \delta(\beta - \beta') + (\gamma - \gamma') = 0.$$

Si s est une forme arbitraire de même degré que $\alpha - \alpha$, on a

$$\langle d(\alpha - \alpha'), ds \rangle = - \langle ds, \delta(\beta - \beta') \rangle - \langle ds, \gamma - \gamma' \rangle = 0.$$

D'après le lemme :

$$d(\beta - \beta') = 0, \qquad \text{d'où} \qquad d\beta = d\beta'.$$

De même

$$\delta\nu = \delta\nu', \qquad r = r'.$$

(1) LICHNEROWICZ, *Géométrie des groupes de transformations*, Dunod, Paris.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la dépendance de probabilité entre une variable aléatoire et une fonction aléatoire.* Note de M. **Jean Legoupil**, présentée par M. Georges Darmois.

On étudie la régression entre une variable aléatoire Y ayant un moment du deuxième ordre et une fonction aléatoire $X(t)$ du deuxième ordre défini sur l'intervalle (a, b) continue en moyenne quadratique.

Notations : $\Gamma(t, t') = E[X(t).X(t')]$ fonction de covariance; $\varphi(t) = E[Y.X(t)]$ fonction de covariance mixte; $F[X(t)]$ toute expression soit égale à $\int_a^b \rho(t)X(t)\,dt$ (i.m.q.) soit limite d'une suite $\int_a^b \rho_n(t)X(t)\,dt$(i.m.q.), $\rho(t)$ et $\rho_n(t)$ étant des fonctions de carré intégrable sur (a, b); λ_i, valeurs propres du noyau $\Gamma(t, t')$; $\psi_i(t)$, fonctions fondamentales orthogonales correspondantes suivant lesquelles $\Gamma(t, t')$ peut être développé; f_i, coefficients du développement de $\varphi(t)$ suivant les $\psi_i(t)$ (développement dont on démontre qu'il existe); D_n une suite de subdivisions de l'intervalle (a, b) $a, t_1, \ldots, t_{p-1}, b$ telle que lorsque $n \to \infty$, le plus grand des $t_i - t_{i-1}$ tende vers zéro.

Théorème I. — $E\left[Y - \int_a^b \rho(t)\,X(t)\,dt\right]^2$ *admet une borne inférieure précise* B. *Si la série* $\sum \lambda_n^2 f_n^2$ *converge, cette borne est atteinte lorsque* $\rho(t)$ *est solution de l'équation intégrale* $\int_a^b \rho(t')\,\Gamma(t, t')\,dt' = \varphi(t)$. $\int_a^b \rho(t)\,X(t)\,dt$ *définit alors une variable aléatoire* Y_1. *S'il n'existe pas de fonction certaine* $u(t)$ *telle que* $\int_a^b u(t)\,X(t)\,dt = 0$ (*i. m. q.*) *cette fonction est unique. Si la série* $\sum \lambda_n^2 f_n^2$ *diverge, il existe au moins une suite de fonctions* $\rho_n(t)$ *telles que* $E\left[Y - \int_a^b \rho_n(t)\,X(t)\,dt\right]^2$ *converge vers* B. *La suite* $\int_a^b \rho_n(t)\,X(t)\,dt$ *converge alors vers une variable aléatoire* Y_1.

Théorème II. — *Le coefficient de corrélation de* Y *et* Y_1 *est supérieur au coefficient de corrélation de* Y *et d'une* $F(X(t))$ *quelconque.*

Théorème III. — *Si l'espérance mathématique de* Y *conditionnelle à la réalisation* $x(t)$ *de* $X(t)$ *est une* $F(x(t))$, *cette* $F(x(t))$ *sera la même que celle qui donne la régression linéaire m. q. du théorème* I.

Théorème IV. — *Dans le cas d'une fonction aléatoire* $X(t)$ *à accroissements orthogonaux, la régression linéaire m. q. est donnée par*

$$Y_1 = \frac{E(Y.X(a))}{E[(X(a))^2]} + \int_a^b \frac{E[Y.dX(t)]}{E[(dX(t))^2]}\,dX(t).$$

On en déduit la régression de Y par rapport à des fonctions

$$\mathfrak{X}(t') = \int_c^d \psi(t, t')\, dX(t),$$

X (t) étant à accroissements orthogonaux,

$$E\left[Y - \int_a^b \rho(t) X(t)\, dt\right]^2 \quad \text{et} \quad E\left[Y - \int_c^d r(t')\, d\mathfrak{X}(t')\right]^2$$

ont même borne inférieure précise B.

Théorème V :

$$E[Y - a_1 X(t_1) - a_2 X(t_2) - \ldots]^2 \quad \text{et} \quad E\left[Y - a_1 \int_a^{t_1} X(t)\, dt - a_2 \int_{t_1}^{t_2} X(t)\, dt - \ldots\right]^2$$

pour tous les D_n *et pour tous les* a_i *ont une même borne inférieure précise égale à* B (*voir* théorème I).

D'où la possibilité de déduire le coefficient de corrélation de Y et Y_1 de suites dénombrables d'observations X (t_1), ..., X (t_n) ou de $\int_a^{t_1} X(t)\, dt$, $\int_{t_1}^{t_2} X(t)\, dt$, ...

Théorème VI. — *Si* X (t) *admet des dérivées continues en moyenne quadratique la borne inférieure précise de*

$$E\left[Y - \int_a^b \rho(t) X(t)\, dt - \int_a^b \rho_1(t) X'(t)\, dt - \int_a^b \rho_2(t) X''(t)\, dt - \ldots\right]^2$$

est égale à B.

Les théorèmes précédents s'utilisent facilement, notamment pour l'estimation de paramètres inconnus figurant dans $\rho(t)$ ou pour des tests d'hypothèses sur la fonction de régression $\rho(t)$; par exemple l'événement que la covariance mixte échantionnelle d'un échantillon de taille p,

$$\frac{1}{p} \sum_{k=1}^{k=p} \left[Y_k - \frac{Y_1 + \ldots + Y_p}{p}\right] \left[X_k(t) - \frac{X_1(t) + \ldots + X_p(t)}{p}\right]$$

ne soit pas comprise dans l'intervalle

$$\frac{n-1}{n}\left[\int_a^b \rho(t')\Gamma(t, t')\, dt' \pm k\sqrt{\frac{n-1}{n^3}[E(X^2(t))E(Y^2) + (n-1)E(X^2(t)Y^2) - (n-2)E[YX(t)]^2}\right]$$

a une probabilité inférieure à $1/k^2$.

L'estimation de $\rho(t)$ si Y et X (t) ne sont pas exactement connus présente des difficultés du fait de l'instabilité de $\rho(t)$ quand le noyau et le deuxième membre de l'équation intégrale sont estimés par des valeurs approchées.

Cette théorie peut se généraliser pour la régression linéaire. Par exemple, pour la régression du deuxième degré m. q. on obtient en cherchant la borne inférieure précise de

$$E\left[Y-\int_a^b \rho_1(t)X(t)\,dt-\int_a^b\int_a^b \rho_2(t, t')X(t)X(t')\,dt\,dt'\right]^2$$

les équations intégrales

$$\int_a^b\int_a^b \rho_2(\tau, \tau')E[X(t)X(\tau)X(\tau')]\,d\tau\,d\tau'+\int_a^b \rho_1(\tau)E[X(t)X(\tau)]\,d\tau=E[Y.X(t)],$$

$$\int_a^b\int_a^b \rho_2(\tau, \tau')E[X(t)X(t')X(\tau)X(\tau')]\,d\tau\,d\tau'$$
$$+\int_a^b \rho_1(\tau)E[X(t)X(t')X(\tau)]\,d\tau=E[Y.X(t).X(t')].$$

Cette théorie peut se généraliser pour l'étude de la dépendance de probabilité entre une fonction aléatoire $Y(t)$ définie sur l'intervalle (c, d) et une ou plusieurs fonctions ou variables aléatoires X_1, X_2, ...

Les résultats sont très simples quand X_1, X_2, ... sont indépendants et quand les fonctions aléatoires sont à accroissements orthogonaux.

Dans le cas des fonctions aléatoires $Y(t)$ et $X_1(t)$ en cherchant la borne inférieure de $E\left[\int_c^d\left[Y(t)-\int_a^b \rho(t, \tau)X_1(\tau)\,d\tau\right]^2 dt\right]$ on obtient s'il existe une fonction $\rho(t, \tau)$ telle que cette borne soit atteinte, l'équation intégrale

$$\int_a^b \rho(t, \tau')E[X_1(\tau)X_1(\tau')]\,d\tau'=E[X_1(t)X_1(\tau)]$$

pour déterminer cette fonction de régression.

CALCUL DES PROBABILITÉS — *Processus sous-markoviens stationnaires.* Note de M. **Jacques Neveu**, présentée par M. Georges Darmois.

Cette Note contient essentiellement un théorème généralisant et précisant les inéquations en avant et en arrière relatives à un processus sous-markovien stationnaire défini sur un ensemble dénombrable d'états.

Un processus sous-markovien stationnaire P sur un ensemble dénombrable Ω est défini comme un semi-groupe continu $\{ P_t,\ t > 0 \}$ de matrices sous-markoviennes sur Ω, c'est-à-dire comme une famille de matrices positives $\{ P_t,\ t > 0 \}$ sur Ω telles que : *a.* $P_t e \leqq e\ (t > 0)$, si e désigne la fonction unité sur Ω; *b.* $P_s P_t = P_{s+t}\ (s, t > 0)$; *c.* quels que soient $i, j \in \Omega$, $P_s(i, j)$ est une fonction continue de s sur $[0, \infty)$ telle que $\lim_{s \to 0} P_s(i, j) = I(i, j)$ (I, matrice unité sur Ω). On notera alors $R_\lambda = \int dt\, e^{-\lambda t} P_t\ (\lambda > 0)$ la transformée de Laplace du processus P.

1. Pour toute famille $f = \{ f_t,\ t > 0 \}$ de mesures positives sur Ω telle que : *a.* $0 \leqq f_t < \infty$ sur $\Omega\ (t > 0)$; *b.* $f_{t+s} = f_t P_s\ (t,\ s > 0)$, les fonctions $f_t(i)\ (i \in \Omega)$ sont continues en t sur $[0, \infty)$ et $f_t \geqq f_0 P_t\ (t > 0)$ si $f_0 = \lim_{t \to 0} f_t$. L'ensemble F des f est le cône des éléments positifs d'un espace complètement réticulé [F]; le sous-ensemble F_0 de F des éléments de la forme $\{ f_0 P_t,\ t > 0 \}$ où f_0 est une mesure positive sur Ω, est le cône des éléments positifs d'une bande de [F]. Des résultats analogues sont valables pour toute famille $g = \{ g_t,\ t > 0 \}$ de fonctions positives sur Ω telle que : *a.* $0 \leqq g_t < \infty$ sur $\Omega\ (t > 0)$; *b.* $g_{t+s} = P_t g_s\ (t,\ s > 0)$, ainsi que pour l'ensemble G des g.

La transformation de Laplace : $f_\lambda = \int_0^\infty dt\, e^{-\lambda t} f_t\ (\lambda > 0)$ fait correspondre à tout élément de F tel que $\sum_i \int_0^T dt\, f_t(i) < \infty\ (T > 0)$ une famille $\{ f_\lambda,\ \lambda > 0 \}$ de mesures positives bornées sur Ω telle que $f_\lambda = f_\mu [I + (\mu - \lambda) R_\lambda]\ (\lambda,\ \mu > 0)$; réciproquement une telle famille de mesures est la transformée de Laplace d'un et d'un seul élément de F. De même, la transformation $g_\lambda = \int_0^\infty dt\, e^{-\lambda t} g_t (\lambda > 0)$ établit une correspondance biunivoque entre l'ensemble des éléments de G tels que $\sup_i \int_0^T dt\, g_t(i) < \infty\ (T > 0)$ et l'ensemble des familles $\{ g_\lambda,\ \lambda > 0 \}$ de fonctions positives bornées sur Ω telles que $g_\lambda = [I + (\mu - \lambda) R_\lambda]\, g_\mu\ (\lambda, \mu > 0)$.

2. Si P et $\overline{P}$ sont deux processus, distincts ou non, définis respectivement sur les ensembles Ω et $\overline{\Omega}$, on définit « une forme Γ relative à P et à $\overline{P}$ » comme une famille $\Gamma = \{ \Gamma_{\sigma,\tau};\ \sigma,\ \tau > 0 \}$ de matrices positives

sur $\Omega \times \overline{\Omega}$ telle que $\Gamma_{\sigma+s,\tau+t} = P_s \Gamma_{\sigma,\tau} \overline{P}_t$ (σ, τ, s, $t > 0$). Les fonctions $\Gamma_{\sigma,\tau}(i, j)$ $(i \in \Omega, j \in \overline{\Omega})$ peuvent alors être prolongées en fonctions continues sur $\{\sigma, \tau \geqq 0\}$ de telle manière qu'on ait

$$\Gamma_{\sigma+s,\tau+t} = P_s \Gamma_{\sigma,\tau} \overline{P_t} \qquad (\sigma, \tau, s, t \geqq 0)$$

sauf peut-être lorsque $\sigma = 0$ et $s > 0$ ou lorsque $\tau = 0$ et $t > 0$, dans lesquels cas l'inégalité des deux membres $(\geqq)$ est valable. A toute forme Γ relative à P et $\overline{P}$ telle que $\sup_i \sum_j \int_0^T d\sigma \int_0^T d\tau \, \Gamma_{\sigma,\tau}(i, j) < \infty$ ($T > 0$) correspond par la transformation de Laplace : $C_{\lambda,\mu} = \iint d\sigma d\tau \, e^{-(\lambda\sigma+\mu\tau)} \Gamma_{\sigma,\tau}$ une famille $\{C_{\lambda,\mu}$; λ, $\mu > 0$ de matrices positives sur $\Omega \times \overline{\Omega}$ telle que : *a.* $\sup_i \sum_j C_{\lambda,\mu}(i, j) < \infty$ $(\lambda, \mu > 0)$; *b.* $C_{\lambda,\nu}[I + (\nu - \mu) \overline{R}_\mu] = C_{\lambda,\mu}$, $[I + (\nu - \lambda) R_\lambda] C_{\nu,\mu} = C_{\lambda,\mu}$ $(\lambda, \mu, \nu > 0)$; et réciproquement.

3. *Définition.* — Si P et $\overline{P}$ sont deux processus sous-markoviens stationnaires définis respectivement sur les ensembles Ω et $\overline{\Omega}$, on dit que $\overline{P}$ domine P si : *a.* $\overline{\Omega} \supset \Omega$; *b.* $\overline{P}_t \geqq P_t$ sur $\Omega \times \Omega$ $(t > 0)$. On convient alors de prolonger les matrices P_t à $\overline{\Omega} \times \overline{\Omega}$ en les prenant nulles en dehors de $\Omega \times \Omega$.

THÉORÈME. — *Dans les conditions de la définition précédente, il existe une forme* Γ *relative à* P *et* $\overline{P}$ *et une forme* Δ *relative à* $\overline{P}$ *et à* P *telles qu'on ait :*

a. Sur $\Omega \times \overline{\Omega}$:

$$\overline{P}_t = P_t + \int_0^t ds \, \Gamma_{s,t-s},$$

$$\lim_{t \to 0} P_\sigma \frac{1}{t}(\overline{P}_t - P_t) \overline{P}_\tau = \Gamma_{\sigma,\tau} \qquad (\sigma, \tau \geqq 0);$$

b. sur $\overline{\Omega} \times \Omega$:

$$\overline{P}_t = P_t + \int_0^t ds \, \Delta_{s,t-s},$$

$$\lim_{t \to 0} \overline{P}_\sigma \frac{1}{t}(\overline{P}_t - P_t) P_\tau = \Delta_{\sigma,\tau} \qquad (\sigma, \tau \geqq 0);$$

c. sur $\Omega \times \Omega$:

$$\lim_{t \to 0} \downarrow \Gamma_{\sigma,t} P_{\tau-t} = \lim_{s \to 0} \downarrow P_{\sigma-s} \Delta_{s,\tau} \qquad (\sigma, \tau > 0).$$

Cas particulier. — Si $\overline{P}$ est processus sur $\overline{\Omega}$, soient

$$q_i = \lim_{t \to 0} \frac{1}{t}[1 - P_t(i, i)] \geqq 0, \qquad \Omega = \{i : q_i < +\infty\}.$$

Si Ω n'est pas vide, le processus $\overline{P}$ domine le processus P défini sur Ω par $P_t(i, j) = e^{-q_i t} I(i, j)$ $(i, j \in \Omega;\ t > 0)$. Dans ce cas particulier, le théorème précédent se réduit à la proposition connue suivante [1] :

Les fonctions de t : $\overline{P}_t(i, j)$ $(i, j \in \overline{\Omega};\ i$ ou $j \in \Omega)$ sont continûment diffé-

rentiables sur [o, ∞) et

$$\frac{d}{dt}\overline{P}_{t+s}(i, .) = \left[\frac{d}{dt}\overline{P}_t(i, .)\right]\overline{P}_s \quad \text{sur } \overline{\Omega} \qquad (i \in \Omega;\ t,\ s > 0),$$
$$\frac{d}{dt}\overline{P}_{s+t}(., j) = \overline{P}_s\left[\frac{d}{dt}\overline{P}_t(., j)\right] \quad \text{sur } \overline{\Omega} \qquad (j \in \Omega;\ t,\ s > 0).$$

De plus, pour $t = 0$, ces relations restent valables sous forme d'inéquations ($\geqq$).

(1) K. L. CHUNG, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 83, 1956, p. 195-210.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude de la solution du second ordre du problème de la génération d'une houle cylindrique par un batteur plan.* Note (*) de M. **Pierre Fontanet**, transmise par M. Henri Villat.

On explicite ci-après la solution formelle du problème traité dans (1) (dont on reprend toutes les notations), on en interprète physiquement les termes et l'on établit, enfin, la convergence des séries introduites.

Soient encore m'_0, λ'_r les nombres réels solutions des équations

$$4k^2 = m'_0 g \,\mathrm{th}\, m'_0 h = -\lambda'_r g \,\mathrm{tg}\, \lambda'_r h \qquad (r = 1, 2, \ldots, \infty).$$

J_2 étant la fonction, harmonique dans D_0, introduite dans (1), posons

$$J_2 = J'_2 + J''_2 + J'''_2.$$

On peut prendre

$$J'_2 = \sum_1^\infty \frac{c'_r}{\varepsilon^2} e^{-\mu_r x_0} \cos \mu_r y_0, \qquad \mu_r h = \pi(1 + r),$$

$$J''_2 = \frac{a'_0}{m'_0 \varepsilon^2} \frac{\mathrm{ch}\, m'_0 y_0}{\mathrm{sh}\, m'_0 h} \cos(2kt - m'_0 x_0) - \sum_1^\infty \frac{2a'_r}{\lambda'_r \varepsilon^2} e^{-\lambda'_r x_0} \frac{\cos \lambda'_r y_0}{\sin \lambda'_r h} \sin 2kt,$$

$$J'''_2 = -\frac{b'_0}{m'_0 \varepsilon^2} \frac{\mathrm{ch}\, m'_0 y_0}{\mathrm{sh}\, m'_0 h} \sin(2kt - m'_0 x_0) - \sum_1^\infty \frac{2b'_r}{\lambda'_r \varepsilon^2} e^{-\lambda'_r x_0} \frac{\cos \lambda'_r y_0}{\sin \lambda'_r h} \cos 2kt,$$

où a'_0, b'_0 et les a'_r, b'_r, c'_r $(r = 1, 2, \ldots, \infty)$ sont des constantes à déterminer. On montre que les fonctions harmoniques J'_2, J''_2, J'''_2, bornées dans D_0, satisfont formellement aux conditions (a') et (b'), imposées à J_2 dans (1). De plus, la condition au batteur (c') peut s'expliciter sous la forme

$$\frac{\partial J'_2}{\partial x_0} + \frac{\partial J''_2}{\partial x_0} + \frac{\partial J'''_2}{\partial x_0} = F_1(y_0) + F_2(y_0) \sin 2kt + F_3(y_0) \cos 2kt,$$

avec

$$\begin{aligned} F_1(y_0) = {} & \sum_1^\infty \frac{a_p}{\varepsilon} f'(y_0) \frac{\mathrm{sh}\, m_p y_0}{\mathrm{sh}\, m_p h} \\ & - \sum_1^\infty \frac{a_0 a_p}{4\varepsilon^2 \,\mathrm{sh}\, m_0 h \,\mathrm{sh}\, m_p h} \left\{ \begin{array}{l} [(m_0 - m_p) - \overline{T}_{0p}(m_0 + m_p)] \,\mathrm{ch}(m_0 + m_p) y_0 \\ -[(m_0 + m_p) - T_{0p}(m_0 - m_p)] \,\mathrm{ch}(m_0 - m_p) y_0 \end{array} \right\} \\ & - \sum_1^\infty \sum_1^\infty \frac{i a_p a_q (m_p + m_q)}{2\varepsilon^2 \,\mathrm{sh}\, m_p h \,\mathrm{sh}\, m_q h} [\mathrm{ch}(m_p - m_q) y_0 + T_{pq} \,\mathrm{ch}(m_p + m_q) y_0]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_2(y_0) = {} & \frac{a_0}{2\varepsilon} \frac{\mathrm{sh}\, m_0 y_0}{\mathrm{sh}\, m_0 h} f'(y_0) + \frac{m_0 a_0^2}{4\varepsilon^2 \,\mathrm{sh}^2 m_0 h} \left[1 - \frac{3}{2} \frac{\mathrm{ch}\, 2m_0 y_0}{\mathrm{sh}^2 m_0 h} \right] \\ & - \sum_1^\infty \frac{i a_0 a_p}{4\varepsilon^2 \,\mathrm{sh}\, m_0 h \,\mathrm{sh}\, m_p h} \left\{ \begin{array}{l} [(m_0 - m_p) - S_{0p}(m_0 + m_p)] \,\mathrm{ch}(m_0 + m_p) y_0 \\ +[(m_0 + m_p) - \overline{S}_{0p}(m_0 - m_p)] \,\mathrm{ch}(m_0 - m_p) y_0 \end{array} \right\}; \end{aligned}$$

$$F_3(y_0) = -\sum_1^\infty \frac{a_p}{\varepsilon} f'(y_0) \frac{\operatorname{sh} m_p y_0}{\operatorname{sh} m_p h}$$
$$+\sum_1^\infty \frac{a_0 a_p}{4\varepsilon^2 \operatorname{sh} m_0 h \operatorname{sh} m_p h} \left\{ \begin{array}{l} [(m_0 - m_p) + S_{0p}(m_0 + m_p)] \operatorname{ch}(m_0 + m_p) y_0 \\ - [(m_0 + m_p) + \overline{S}_{0p}(m_0 - m_p)] \operatorname{ch}(m_0 - m_p) y_0 \end{array} \right\}$$
$$+\sum_1^\infty \sum_1^\infty \frac{i a_p a_q (m_p + m_q)}{2\varepsilon^2 \operatorname{sh} m_p h \operatorname{sh} m_q h} [\operatorname{ch}(m_p - m_q) y_0 - S_{pq} \operatorname{ch}(m_p + m_q) y_0],$$

$\overline{S}_{0p}$, $\overline{T}_{0p}$ étant les quantités imaginaires conjuguées des S_{0p}, T_{0p}, définies dans ([1]).

La condition (c') sera donc vérifiée si l'on prend

$$\frac{\partial J'_2}{\partial x_0} = F_1(y_0); \qquad \frac{\partial J''_2}{\partial x_0} = F_2(y_0) \sin 2kt; \qquad \frac{\partial J'''_2}{\partial x_0} = F_3(y_0) \cos 2kt, \quad \text{pour } x_0 = 0,$$

d'où l'on tire en particulier :

$$\frac{a'_0}{\varepsilon^2 \operatorname{sh} m'_0 h} = \frac{2 m'_0 \int_0^h F_2(y_0) \operatorname{ch} m'_0 y_0 \, dy_0,}{m'_0 h + \operatorname{sh} m'_0 h \operatorname{ch} m'_0 h} \qquad \frac{b'_0}{\varepsilon^2 \operatorname{sh} m'_0 h} = \frac{2 m'_0 \int_0^h F_3(y_0) \operatorname{ch} m'_0 y_0 \, dy_0}{m'_0 h + \operatorname{sh} m'_0 h \operatorname{ch} m'_0 h}$$

et des expressions analogues pour les autres coefficients de Bessel-Fourier.

La plupart des composantes du vecteur déplacement du second ordre sont pratiquement amorties à faible distance du batteur; il ne subsiste dans le canal qu'une oscillation de période T/2, de même célérité que le fondamental (connue depuis Stokes), provenant de $\overrightarrow{\operatorname{grad}}\,(L_2 + K_2)$ [*cf.* ([1])] et l'harmonique linéaire, de période T/2, d'amplitude : $A'_0 = \sqrt{a'^2_0 + b'^2_0}$, de phase $\alpha = \operatorname{arc\,tg}(b'_0/a'_0) + \pi$. Ainsi, l'harmonique linéaire est engendré par un effet du second ordre; il se superpose, d'ailleurs, linéairement à celui prévu par ([2]), lorsque le mouvement du batteur n'est pas sinusoïdal simple.

On justifiera maintenant la validité de la solution formelle en notant d'abord que les séries, définissant celle-ci, se composent de termes qui contiennent le facteur $e^{-\lambda_p x_0}$, où λ_p est équivalent à $p\pi$ lorsque $p \to \infty$. Les séries convergent donc absolument et uniformément pour $x_0 \geqq \eta > 0$, si petit que soit η. Elles sont, de plus, indéfiniment dérivables en x_0, y_0 et t. Par simple substitution de ces expressions dans les équations (1) et les conditions frontières (a) et (b) de ([1]) on vérifie que nos séries satisfont aux équations indéfinies et aux conditions limites à la surface libre et au fond du canal. Il reste donc à étudier la condition (c). On montre d'abord que les séries, définissant $\partial L_2/\partial x_0$, $\partial L_2/\partial y_0$, $\partial K_2/\partial x_0$, $\partial K_2/\partial y_0$, sont uniformément convergentes sur le batteur ($x_0 = 0$) sauf aux extrémités ($y_0 = 0$, $y_0 = h$) et au milieu du batteur (pour les séries définissant $\partial K_2/\partial x_0$, $\partial K_2/\partial y_0$ seulement). On montre ensuite que les fonctions représentées par les séries possèdent en ces points des singularités logarithmiques. Elles restent, cependant, de carré intégrables sur l'intervalle (0, h) ce qui permet d'effec-

tuer le calcul des coefficients a'_r, b'_r, c'_r et ce qui démontre la convergence uniforme des séries $\partial J_2/\partial x_0$, $\partial J_2/\partial y_0$ sur les intervalles ouverts (o, $h/2$) et ($h/2$, h) : car les suites de fonctions propres en y_0, utilisées sont complètes et possèdent les propriétés des suites de Sturm-Liouville. Par contre, les séries $\partial J_2/\partial x_0$, $\partial J_2/\partial y_0$ ne sont pas dérivables.

Mais l'étude directe des singularités de l'approximation du deuxième ordre X_2, Y_2 montre que ces fonctions possèdent, des singularités de la forme $y_0 [\log|y_0|]$, aux extrémités du batteur seulement. On peut donc affirmer que les séries définissant le vecteur déplacement X_2, Y_2 *ainsi que ses dérivées premières en* x_0 et y_0 sont uniformément convergentes sur l'intervalle ouvert (o, h), comme l'approximation du premier ordre X_1, Y_1 [*cf.* ([3]) et ([4])]. L'apparente contradiction avec le résultat obtenu ci-dessus provient du fait que la solution particulière $\overrightarrow{\text{grad}}\,(L_2 + K_2)$ contient des singularités logarithmiques aux extrémités et au milieu du batteur. Mais on montre que la fonction J_2 possède pour $y_0 = h/2$ des singularités égales et de signes contraires aux précédentes, de sorte que la somme $\overrightarrow{\text{grad}}\,(L_2+K_2+J_2)$ ne possède plus que les singularités du type $y_0 \log|y_0|$ aux extrémités. Seules celles-ci correspondent à la nature du problème étudié. On aurait pu éviter l'introduction de singularités artificielles en choisissant différemment la solution particulière $\overrightarrow{\text{grad}}\,(L_2 + K_2)$. Toutefois ce procédé aurait compliqué ce travail sans présenter d'intérêt pour le calcul numérique de l'harmonique, dont cette théorie laisse prévoir l'existence.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) P. Fontanet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1186.

(2) A. Apte, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 333, 1957, p. 43-58.

(3) F. Biesel, *La Houille Blanche*, 7, mai-juin 1952, p. 372 à 375.

(4) J. Kravtchenko, *Proceedings of the Ve Conference on Coastal Engineering*, Grenoble, 1952, p. 189 à 207.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble, Société Grenobloise d'Études et d'Applications Hydrauliques, S.O.GR.E.A.H.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur un problème de diffusion d'ondes liquides.* Note (*) de M. **Maurice Roseau**, présentée par M. Henri Villat.

L'étude de la diffusion, dans un milieu solide perméable, d'ondes hydrodynamiques entretenues par les oscillations du plan d'eau horizontal de l'océan sur une plage inclinée de l'angle $\alpha (\alpha < \pi/2)$ sous l'horizon, a fait l'objet d'un Mémoire récent de G. F. Carrier et W. H. Munk [1]. Ces auteurs ont formé les équations linéarisées du problème en supposant que la dynamique du fluide à l'intérieur du milieu perméable homogène obéit à la loi de Darcy, et en ont donné la solution périodique explicite dans les seuls cas : $\alpha = 0$, $\alpha = \pi/2$.

Par l'emploi d'une méthode différente, une représentation explicite de la solution de ce problème pour toute valeur de α, $0 < \alpha \leq \pi/2$, a pu être obtenue et sera décrite dans la présente Note.

D'après le Mémoire cité, on est conduit à déterminer une fonction $\varphi(x, y)$ régulière, bornée, vérifiant

$$\Delta\varphi - i\varepsilon\varphi = 0, \tag{1}$$

dans un secteur BOx d'angle $\beta = \pi - \alpha \geq \pi/2$ (ε est un coefficient positif qui dépend des caractéristiques physiques du milieu et de la période de la marée), et les conditions aux limites

$$\varphi = \text{Cte}, \quad \text{sur OB}, \tag{2}$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial y}(x, 0) + i\varphi(x, 0) = 0, \qquad x > 0, \qquad i^2 = -1, \tag{3}$$

(Ox, Oy), système d'axes rectangulaires direct et OB défini par (Ox, OB) $= -\beta$.

Avec $k = \sqrt{\varepsilon}\, e^{i(\pi/4)}$ on cherche à représenter la solution du problème par

$$\begin{aligned}\varphi = & \int_C \exp\left\{\frac{k}{2}\left[x\left(\zeta + \frac{1}{\zeta}\right) + iy\left(\zeta - \frac{1}{\zeta}\right)\right]\right\} g(\zeta)\, d\zeta \\ & + \int_\Gamma \exp\left\{\frac{k}{2}\left[x\left(\zeta + \frac{1}{\zeta}\right) - iy\left(\zeta - \frac{1}{\zeta}\right)\right]\right\} h(\zeta)\, d\zeta,\end{aligned} \tag{4}$$

où $g(\zeta)$, $h(\zeta)$ sont des fonctions analytiques de ζ, C et Γ des contours dans le plan de cette variable.

Les contours C et Γ joignant les points 0 et ∞ seront précisés par la condition que les parties réelles des exposants dans les facteurs exponentiels de (4) soient négatives respectivement sur C et sur Γ, quel que soit ω, $x + iy = r e^{i\omega}$, $-\beta \leq \omega \leq 0$.

De façon plus précise on définit C_1, la courbe décrite par le point d'affixe $\zeta = i\rho e^{i\chi}$, avec

$$\left(\rho - \frac{1}{\rho}\right)\cos\left(\chi + \frac{\alpha}{2}\right) + \left(\rho + \frac{1}{\rho}\right)\sin\left(\chi + \frac{\alpha}{2}\right) = 0, \qquad \frac{3\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \leq \chi \leq \frac{5\pi}{4} - \frac{\alpha}{2}, \qquad \rho > 0$$

et Γ_1 celle qui s'en déduit par la rotation (o, — β). Déformant C_1 quelque peu au voisinage du cercle unité de manière que l'argument de son point commun avec ce cercle passe de la valeur $3\pi/2 - \alpha/2$ à une valeur légèrement inférieure à $3\pi/2 - \alpha$, on obtient le contour C de la formule (4), Γ s'en déduisant par la rotation (o, — β).

Interprétant les conditions aux limites (2) et (3) on peut montrer que φ, défini par (4), sera une solution du problème pourvu que g et h, analytiques, vérifient les équations fonctionnelles

$$\left[\frac{k}{2}\left(\zeta - \frac{1}{\zeta}\right) + 1\right] g(\zeta) = \left[\frac{k}{2}\left(\zeta - \frac{1}{\zeta}\right) - 1\right] h(\zeta), \tag{5}$$

$$g(\zeta e^{2i\beta})\, e^{2i\beta} = -h(\zeta) \tag{6}$$

et les trois conditions :

I. Nulle singularité de $m(\zeta) = \{k/2[\zeta - 1/\zeta] + 1\}\, g(\zeta)$ n'est rencontrée au cours de la rotation (o, — β) qui amène C sur Γ.

II. $i e^{i\beta}$ est pôle simple de $g(\zeta)$, $h(\zeta)$ régulière en i.

III. Nulle singularité de $g(\zeta e^{i\beta})$ n'est rencontrée au cours de la rotation (o, — β) qui amène C_1 sur Γ_1.

Enfin, il convient d'ajouter, pour obtenir une solution φ bornée à l'origine, la condition que g et h soient intégrables sur C et sur Γ.

Il n'existe qu'une solution de (5), (6) vérifiant ces conditions; g et h sont des fonctions multiformes définies sur la surface de Riemann associée à la fonction logarithmique. On supposera la coupure établie suivant le demi-axe réel positif $O\xi$, et les contours C et Γ tracés sur le feuillet $0 < \operatorname{Arg}\zeta < 2\pi$.

Posant

$$l(\rho) = \frac{1}{2}\log\left\{\frac{\rho^{\frac{\pi}{\beta}}}{\rho^{\frac{\pi}{\beta}} - 1}\,\frac{\rho^2 - 1}{\rho^2}\right\},$$

$f_+(\zeta)$ ($f_-(\zeta)$) égal à

$$\exp\left\{\frac{1}{\pi i}\int_{i\infty}^{-i\infty}\frac{l(|z|)}{z - \zeta}\,dz\right\} \quad \text{si} \quad \operatorname{Re}\zeta > 0 \quad (\operatorname{Re}\zeta < 0),$$

on définit la fonction multiforme

$$f(\zeta) = f_+(\zeta), \qquad -\frac{\pi}{2} \leqq \operatorname{Arg}\zeta \leqq \frac{\pi}{2},$$

$$f(\zeta) = \frac{e^{-i\frac{\pi^2}{2\beta}}\zeta^{\frac{\pi}{\beta}}}{e^{-i\frac{\pi^2}{2\beta}}\zeta^{\frac{\pi}{\beta}} - 1}\,\frac{\zeta^2 + 1}{\zeta^2} f_-(\zeta), \qquad \frac{\pi}{2} \leqq \operatorname{Arg}\zeta \leqq \frac{3\pi}{2},$$

$$f(\zeta) = \frac{e^{i\frac{\pi^2}{2\beta}}\zeta^{\frac{\pi}{\beta}}}{e^{i\frac{\pi^2}{2\beta}}\zeta^{\frac{\pi}{\beta}} - 1}\,\frac{\zeta^2 + 1}{\zeta^2} f_-(\zeta), \qquad -\frac{3\pi}{2} \leqq \operatorname{Arg}\zeta \leqq -\frac{\pi}{2}.$$

Soient $\lambda = |\lambda|\, e^{i\gamma}$, $\mu = |\mu|\, e^{i(\pi - \gamma)}$, $0 < \gamma < \pi/2$ les zéros de $(k/2)[\zeta - 1/\zeta] + 1$ et

$$f_1(\zeta) = f\left(\frac{\zeta e^{-i\left(\frac{\pi}{2} + \gamma\right)}}{|\lambda|}\right), \qquad f_2(\zeta) = f\left(\frac{\zeta e^{-i\left(\frac{3\pi}{2} - \gamma\right)}}{|\mu|}\right),$$

on a

$$g(\zeta) = \frac{\mathcal{G}^*(\zeta)}{\zeta^{\frac{\pi}{\beta}} + e^{i\frac{\pi^2}{2\beta}}} = \zeta^{\frac{\pi}{2\beta}+1} \frac{f_1(\zeta) f_2(\zeta)}{\left(\zeta^{\frac{\pi}{\beta}} + e^{i\frac{\pi^2}{2\beta}}\right)(\zeta - \lambda)(\zeta - \mu)}$$

et $h(\zeta)$ est obtenu par la formule (5).

La solution $\varphi(x, y)$ obtenue a pour limite, quand $r = |x + iy| \to 0$,

$$\tau = 2\pi i \lim_{\zeta \to e^{i\left(\frac{\pi}{2}+\beta\right)}} (\zeta - i e^{i\beta}) g(\zeta) \neq 0;$$

elle prend sur OB la valeur constante τ, tend vers zéro quand le point (x, y) s'éloigne à l'infini dans le secteur dans toute direction autre que OB et est bornée dans le secteur.

En outre, si $\mathcal{C}(r)$ est l'arc de cercle décrit par le point $x + iy = r e^{i\omega}$, $-\beta \leqq \omega \leqq 0$, $\int_{\mathcal{C}(r)} |d\varphi/dr| \, ds$ tend vers zéro quand $r \to 0$ ou $r \to \infty$.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) G. F. Carrier et W. H. Munk, *On the diffusion of tides into permeable rock, Proceedings of the Vth Symposium in Applied Math. of the American Math. Soc.*, V, 1954.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Solutions turbulentes de certaines équations aux dérivées partielles.* Note de M. **Jean Bass**, présentée par M. Joseph Pérès.

Suivant une terminologie employée dans des Publications antérieures [1], une *fonction pseudo-aléatoire* est une fonction complexe $f(t)$ de la variable réelle t, nulle pour $t < 0$, bornée, localement intégrable, et telle que

$$\gamma(h) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \bar{f}(t) f(t+h)\, dt$$

soit une fonction continue, positive pour $h = 0$, nulle pour $h = \infty$. Une composante de la vitesse d'un fluide turbulent, mesurée en un point x en fonction du temps t, peut être considérée, tant du point de vue théorique que par comparaison avec l'expérience, comme une fonction pseudo-aléatoire. Si la structure temporelle d'une « fonction turbulente » semble ainsi bien éclaircie, il est plus difficile de spécifier de quelle façon elle dépend de l'espace. On dira que $f(x, t)$ est une fonction turbulente de l'espace et du temps si la fonction de corrélation spatio-temporelle

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \bar{f}(x, t) f(x+\xi, t+h)\, dt$$

tend vers zéro lorsque $h \to \infty$ (x, ξ fixés) et lorsque $\xi \to \infty$ (x, t fixés) dans le domaine spatial, en général non borné, dans lequel $f(x, t)$ est définie. $f(x, t)$ a nécessairement une infinité d'oscillations dans le temps. Il n'en est pas forcément de même dans l'espace.

Je me propose de montrer que l'équation

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

étudiée par M. Burgers comme modèle des équations de Navier-Stokes, admet des solutions turbulentes, au sens précédemment défini.

Je rappellerai d'abord deux résultats antérieurs [1] :

Lemme 1. — *Si* $\varphi(t) = A_0 + \ldots + A_\nu t^\nu$ *est un polynome réel de degré* $\nu \geq 2$, *et si* A_ν *est irrationnel, la fonction* $f(t)$ *égale à* $\cos 2\pi\varphi(n)$ *pour* $n \leq t < n + 1$ *est pseudo-aléatoire.*

Lemme 2. — *Si* $K(s) \in L(-\infty, +\infty)$, *la fonction*

$$v(t) = \int_0^t f(t-s) K(s)\, ds,$$

où $f(t)$ *est définie au lemme* 1, *est pseudo-aléatoire.*

Or la fonction

$$K(s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{x}{s^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{x^2}{2s}}$$

appartient à L. Par application du lemme 2, on obtient alors une *solution pseudo-aléatoire de l'équation de la chaleur*

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t}=\frac{1}{2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}$$

définie pour $t \geq 0$, $x \geq 0$, qui tend vers zéro quand $t \to 0$ et vers $f(t)$ quand $x \to 0$ (à condition que t soit un point de continuité de f). Cette solution $\varphi(x, t)$ tend vers zéro lorsque $x \to \infty$. Sa fonction de corrélation spatio-temporelle tend donc vers zéro dans toute direction du plan des ξ, h.

Si φ est ainsi déterminée, et si a est une constante < 1, la fonction

$$u=\frac{a}{1-a\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial x}$$

est solution de l'équation de M. Burgers. C'en est une *solution turbulente*. Pour le démontrer, on remarque d'abord que $u \to 0$ lorsque $x \to \infty$. Il reste donc à montrer que $u(x, t)$ est, pour chaque x, une fonction pseudo-aléatoire de t.

On s'appuie sur le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Soient f, K_1, K_2 des fonctions satisfaisant aux conditions des lemmes* 1 *et* 2.

Si l'on pose

$$\varphi_1(t)=\int_0^t f(t-s)\,K_1(s)\,ds, \qquad \varphi_2(t)=\int_0^t f(t-s)K_2(s)\,ds$$

et si p et q sont deux entiers positifs, la moyenne

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T \bar{\varphi}_1^p(t)\varphi_1^q(t+h)\,\bar{\varphi}_2(t)\varphi_2(t+h)\,dt$$

tend vers zéro lorsque $h \to \infty$.

On choisit alors $\varphi_1 = \varphi$, $\varphi_2 = \partial\varphi/\partial x$. On développe $u = a\varphi_2/(1 - a\varphi_1)$ suivant les puissances de a. Dans la série qui représente $\bar{u}(t)\,u(t+h)$, tous les termes au-delà d'un rang fini sont arbitrairement petits, uniformément par rapport à h. Chacun des autres tend vers zéro avec $1/h$. La fonction de corrélation temporelle de u tend donc vers zéro avec h.

u est bien une solution turbulente de l'équation de M. Burgers. Elle est définie pour $t > 0$, $x > x_0$, x_0 positif fixé.

En langage hydrodynamique, on voit que la turbulence fictive ainsi construite présente les particularités suivantes : pour $t = 0$, il n'y a pas de turbulence ($u = 0$). On entretient localement ($x = 0$) une agitation turbulente dans le temps. Cette agitation se répand immédiatement dans le fluide. En chaque point x, il y a des oscillations turbulentes entretenues. Elles s'amortissent quand $x \to \infty$, et il semble qu'il n'y ait pas d'oscillations spatiales importantes.

(1) *Cf.* en particulier : *Bull. Soc. math. Fr.*, 87, 1959, p. 1.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *L'asymétrie* N — S *dans l'activité solaire.* Note (*) de M. **Jean Xanthakis**, présentée par M. André Danjon.

Le rapport $q = (N - S)/(N + S)$, où N et S représentent respectivement les aires des taches solaires pour chaque année vers le Nord et le Sud de l'équateur du Soleil, peut être exprimé en fonction du temps d'ascension et avec deux termes périodiques ayant des périodes 2 et 4 cycles solaires.

Dans une Note précédente [1] nous avons exprimé les aires annuelles A_N et A_S des taches solaires vers le Nord et vers le Sud de l'équateur du Soleil en fonction du temps d'ascension comme suit :

$$(1)\quad \begin{cases} [A]_N = [442 + 250(T_N - 5)^2]\, G_{1,2}(T_N) - 190 \cos N \frac{2\pi}{2} G_{1,2}(T_N), \\ [A]_S = [493 + 450(T_S - 5)^2]\, G_{1,2}(T_S) + 210 \cos\left(N - \frac{1}{2}\right) \frac{2\pi}{4} G_{1,2}(T_S), \end{cases}$$

où T_N, T_S sont les temps d'ascension de chaque cycle vers le Nord et vers le Sud de l'équateur solaire, et N le numéro du cycle, c'est-à-dire

$$N = 1, 2, \ldots, 18,$$
cycles : I, II, ..., XVIII.

Des relations (1) on a les différences $[A]_N - [A]_s$ des aires annuelles des taches en fonction des temps d'ascension T_N, T_S et des deux termes périodiques dont les périodes sont 2 et 4 cycles solaires respectivement.

En outre, il est démontré [2] que, quand on considère les aires des taches de l'hémisphère entier du Soleil, c'est-à-dire quand on prend la somme $[A]_N + [A]_S = [A]$, on peut négliger les termes périodiques, parce que leur somme est négligeable en comparaison de la somme des termes algébriques. Ainsi, on a

$$(2)\qquad [A]_N + [A]_S = [A] = [1100 + 240(T - 5{,}6)^2]\, G_{1,2}(T).$$

Évidemment, il n'est pas le même quand on considère les différences $[A]_N - [A]_S$, parce que, dans ce cas, les différences des termes algébriques deviennent, à peu près, du même ordre de grandeur que les différences des termes périodiques.

Considérons maintenant ce qu'on appelle asymétrie N — S de l'activité solaire, c'est-à-dire le rapport

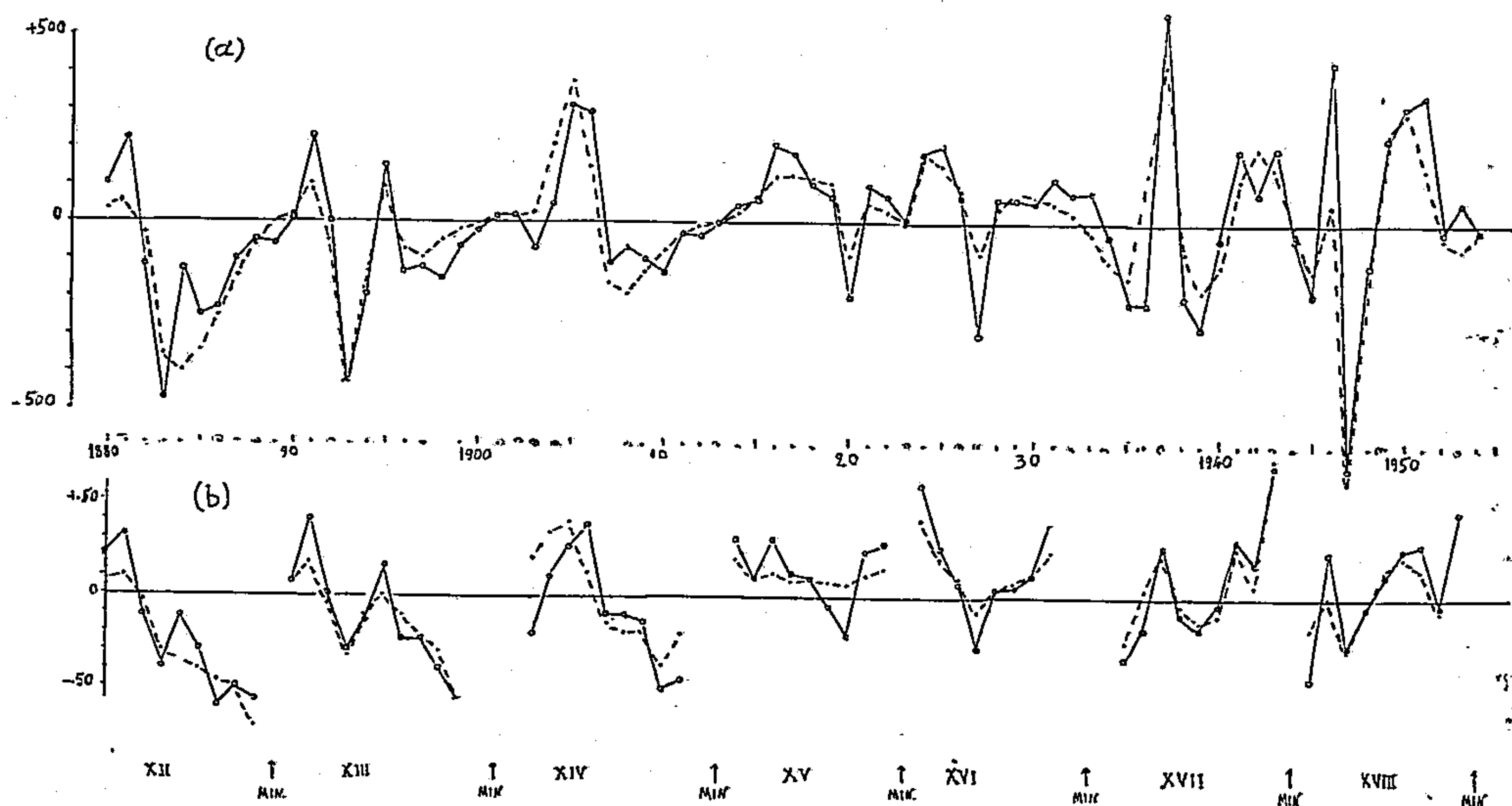
$$q = \frac{N - S}{N + S} = \frac{[A]_N - [A]_S}{[A]_N + [A]_S}.$$

D'après les relations (1) et (2) on a

$$(3)\qquad q = \frac{[A]_N - [A]_S}{[1100 + 240(T - 5{,}6)^2]\, G_{1,2}(T)}.$$

H. N. Newton et A. S. Milson [3] en examinant les valeurs annuelles du

rapport q ont constaté que cette quantité présente de larges fluctuations dans chaque cycle. Ces fluctuations, d'après ces investigateurs, paraissent être réelles, parce qu'elles se retrouvent aussi pour les facules. En outre, ils ont remarqué que les pentes des courbes de q présentent un changement progressif, du négatif au positif, en prenant comme sens positif la direction vers le Nord de l'équateur solaire. Le même fait a été constaté par M. Waldmeier ([4]) qui a fait une étude plus détaillée de l'asymétrie N — S.



Dans la figure 1 *a* les lignes pleines représentent pour chaque année les valeurs de la différence $[A]_N - [A]_S$, où les aires annuelles $[A]_N$, $[A]_S$ des taches ont été prises dans la Table de Greenwich ([5]). Les lignes discontinues représentent les valeurs de cette différence calculées à l'aide des relations (1).

Aussi, dans la figure 1 *b*, les lignes pleines représentent les valeurs annuelles du rapport $q = (N - S)/(N + S)$ d'après les observations de Greenwich, tandis que les lignes discontinues représentent les valeurs du même rapport à l'aide de la relation (3).

On constate qu'on peut avoir, par les relations (1) et (3), une expression analytique de l'asymétrie N — S assez satisfaisante. En effet, elle représente bien les faits constatés, c'est-à-dire les fluctuations du rapport q dans chaque cycle et aussi le changement progressif du négatif au positif des pentes des courbes.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

([1]) I. Xanthakis, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1315.

([2]) I. Xanthakis, *L'expression de l'activité solaire en fonction du temps d'ascension* (à paraître, fascicule VI, 22, des *Annales d'Astrophysique*).

([3]) H. W. Newton et A. S. Milson, *Note on the observed differences in Spottednes of the Sun's Northern and Southern Hemispheres* M. N., 115, 1955, p. 398-404.

([4]) M. Waldmeier, *Z. Ast.*, 43, 1957, p. 149-160.

([5]) Spencer Jones, *Sunspot and Geomagnetic Storm data* 1874-1954, Royal Greenwich Observatory, London, 1955.

RELATIVITÉ. — *Les phénomènes « stationnaires » dans les mouvements en circuit fermé.* Note (*) de M. **André Metz**, présentée M. Louis de Broglie.

Les phénomènes « stationnaires », c'est-à-dire ceux qui, dans un corps solide (ou une portion de celui-ci) sont *simultanés* par rapport à ce corps, pris pour référence, sont d'une grande généralité, qui n'a sans doute pas été suffisamment mise en évidence jusqu'ici.

Certains auteurs semblent gênés de parler de phénomènes de ce genre, car la théorie de la Relativité pose en principe qu'il n'y a pas de propagation instantanée à distance, et pas de transmission instantanée d'effets physiques.

Il doit donc être entendu que ce genre de phénomènes « stationnaires » ne peut, à son début, se produire instantanément, par une impulsion venue d'un point quelconque, mais qu'il peut s'établir comme « régime permanent », par exemple comme résultat de plusieurs propagations qui se composent (ainsi, en Mécanique classique, les « ondes stationnaires » se produisent sur une corde ou sur une plaque vibrante par la rencontre d'ondes incidentes et réfléchies).

Quel que soit son origine, un tel phénomène, s'il se produit dans un corps solide K' (ou autour d'un corps ou d'une particule, dans une région de l'espace) en *mouvement avec la vitesse* v par rapport à un système de référence K, paraîtra se propager, par rapport à K, avec la *vitesse de phase* c^2/v en vertu des formules de Lorentz.

Réciproquement, tout mouvement qui semble, par rapport à un système K, se propager avec une vitesse de phase c^2/v est un phénomène stationnaire par rapport à un autre système K', en mouvement par rapport à K avec la vitesse v.

Si K' est animé d'un mouvement de rotation, ou décrit un circuit fermé, il y a, à chaque tour sur ce circuit, un décalage temporel qui, pour une vitesse v et une longueur de parcours l, est $vl/(c^2\sqrt{1 - v^2/c^2})$ par rapport au temps du système de Galilée K.

Il y a lieu de tenir compte de ce décalage, non seulement pour les systèmes « stationnaires » (avec simultanéité par rapport à K') mais aussi pour tous les phénomènes quels qu'ils soient, qui dépendent du temps : s'ils comportent une *propagation*, le décalage en cause s'ajoute, s'il y a lieu, au temps de propagation.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

RELATIVITÉ. — *Une forme simple pour le tenseur de Ricci sous conditions de rigidité.* Note (*) de M. **Charles Beresford Rayner**, présentée par M. Georges Darmois.

Une forme simple est déduite pour le tenseur de Ricci dans le cas où il existe un vecteur unitaire satisfaisant aux équations de rigidité de Rosen.

1. Dans une Note récente ([1]) j'ai indiqué une forme simple pour le vecteur du champ intérieur ($G_{\alpha\beta}$, tenseur d'Einstein)

$$f^\alpha \equiv G^\alpha_\beta \lambda^\beta - \rho\lambda^\alpha, \qquad \rho = -G_{\gamma\delta}\lambda^\gamma\lambda^\delta, \tag{1.1}$$

dans le cas où le vecteur propre unitaire λ^α, orienté dans le temps ($\lambda^\beta\lambda_\beta = -1$), satisfait aux équations de rigidité de Rosen :

$$2\,e_{\alpha\beta} = \nabla_\beta\lambda_\alpha + \nabla_\alpha\lambda_\beta + \varkappa_\alpha\lambda_\beta + \varkappa_\beta\lambda_\alpha = 0, \qquad \varkappa_\alpha = \lambda^\gamma\nabla_\gamma\lambda_\alpha. \tag{1.2}$$

La forme trouvée pour f^α :

$$f^\alpha \equiv \nabla_\beta\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\alpha\beta}\varkappa_\beta - 2\sigma\lambda^\alpha, \tag{1.3}$$

où

$$2\sigma_{\alpha\beta} \equiv \nabla_\beta\lambda_\alpha - \nabla_\alpha\lambda_\beta + \varkappa_\alpha\lambda_\beta - \varkappa_\beta\lambda_\alpha, \qquad 2\sigma \equiv \sigma^{\mu\nu}\sigma_{\mu\nu}, \tag{1.4}$$

nous a conduit à une expression de la densité propre ρ :

$$\rho = 3\sigma - \frac{1}{2}\tilde{R}, \tag{1.5}$$

où $\tilde{R}$ est un invariant que nous retrouverons ci-dessous. J'ai appliqué ([2]) ces résultats au cas où $\varkappa_\alpha$ est un gradient $\nu^{-1}\nu_{,\alpha}$ [de sorte que les équations de Rosen se réduisent aux équations de Killing $\nabla_\beta(\nu\lambda_\alpha) + \nabla_\alpha(\nu\lambda_\beta) = 0$] et trouvé ainsi une solution générale des équations intérieures d'Einstein ([3]) $f^\alpha = 0$ pour un mouvement de groupe. Je me propose ici d'obtenir pour le tenseur de Ricci une expression analogue à (1.3), et je montrerai ultérieurement que le problème de l'intégration des équations d'Einstein extérieures $R_{\alpha\beta} = 0$ se réduit, dans le cas d'un mouvement de groupe, à celui de la résolution d'un système tensoriel d'équations en dimension trois.

2. Les équations de Rosen (1.2) expriment que la dérivée de Lie par rapport à λ^α du tenseur de projection $\tilde{g}_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} + \lambda_\alpha\lambda_\beta$ est nulle. Dans les coordonnées comouvantes, où ([4]) $\lambda^i = 0$, $\lambda^4 = 1$, les éléments $\tilde{g}_{\alpha\beta}$ sont des fonctions des (x^1, x^2, x^3) seulement, les éléments $g_{\alpha 4}$ étant, en particulier, tous nuls. Ainsi, la forme différentielle $\tilde{g}_{\alpha\beta}\,dx^\alpha\,dx^\beta = \tilde{g}_{ij}\,dx^i\,dx^j$ fournit une métrique définie-positive pour l'espace-quotient V_3 [espace dont les courbes engendrées par le champ de vecteurs λ^α dans V_4 sont les points ([5])]. A partir des $g_{\alpha\beta}$, considérés comme définissant un tenseur

(non régulier) dans V_4, on peut construire des symboles de Christoffel $[\alpha\tilde{\beta}, \gamma]$; ces symboles ont la propriété que, dans les coordonnées comouvantes, $[\alpha\tilde{\beta}, \gamma] = 0$ si l'un quelconque des indices α, β, γ prend la valeur 4. Comme $\tilde{g}^{ij} = g^{ij}$ est l'inverse du sous-tenseur $\tilde{g}_{ij}$, les quantités $\tilde{\Gamma}^{\gamma}_{\alpha\beta} = g^{\gamma\varepsilon}[\alpha\tilde{\beta}, \varepsilon]$ sont égales aux symboles de Christoffel de seconde espèce pour V_3 si $\alpha = i$, $\beta = j$, $\gamma = k$, et elles s'annulent si α ou $\beta = 4$.

Partons de l'expression du tenseur de courbure de V_4 :

$$(2.1) \qquad R_{\alpha\gamma\delta\beta} = \frac{1}{2}(g_{\alpha\beta,\gamma\delta} + g_{\gamma\delta,\alpha\beta} - g_{\alpha\gamma,\beta\delta} - g_{\beta\delta,\alpha\gamma}) + g^{\rho\varepsilon}\{[\alpha\beta, \rho][\gamma\delta, \varepsilon] - [\alpha\delta, \rho][\beta\gamma, \varepsilon]\}.$$

Si l'on remplace $g_{\mu\nu}$ par $\tilde{g}_{\mu\nu}$, sans modifier $g^{\rho\varepsilon}$, le second membre devient égal à $\tilde{R}_{iklj}$ pour V_3 si $\alpha = i$, $\beta = j$, $\gamma = k$, $\delta = l$ (en cordonnées comouvantes), et il s'annule si l'un quelconque des indices prend la valeur 4. Définissons donc, $\tilde{R}_{\alpha\gamma\delta\beta}$ comme le second membre de (2.1) avec $g_{\mu\nu} \rightarrow \tilde{g}_{\mu\nu}$, $g^{\rho\varepsilon} \rightarrow g^{\rho\varepsilon}$, et considérons le tenseur $R_{\alpha\gamma\delta\beta} - \tilde{R}_{\alpha\gamma\delta\beta}$ dans V_4. Les dérivées d'ordre supérieur étant $(1/2)(A_{\alpha\beta,\gamma\delta} + A_{\gamma\delta,\alpha\beta} - A_{\alpha\gamma,\beta\delta} - A_{\beta\delta,\alpha\gamma})$, où $A_{\alpha\beta} = \lambda_\alpha\lambda_\beta$, on est conduit à introduire le tenseur

$$(2.2) \qquad \begin{aligned} D_{\alpha\gamma\delta\beta} &\equiv \frac{1}{2}(\nabla_\delta\nabla_\gamma A_{\alpha\beta} + \nabla_\beta\nabla_\alpha A_{\gamma\delta} - \nabla_\beta\nabla_\gamma A_{\alpha\delta} - \nabla_\delta\nabla_\alpha A_{\beta\gamma}) \\ &= \frac{1}{2}(A_{\alpha\beta,\gamma\delta} + A_{\gamma\delta,\alpha\beta} - A_{\alpha\delta,\gamma\beta} - A_{\beta\gamma,\alpha\delta}) \\ &\quad + \frac{1}{2}A_{\alpha\varepsilon}R^{\varepsilon}{}_{\gamma\beta\delta} - \frac{1}{2}A_{\gamma\varepsilon}R^{\varepsilon}{}_{\alpha\beta\delta} + (\Gamma^{\rho}_{\alpha\beta}\Gamma^{\varepsilon}_{\gamma\delta} - \Gamma^{\rho}_{\alpha\delta}\Gamma^{\varepsilon}_{\beta\gamma})A_{\rho\varepsilon} \\ &\quad + \Gamma^{\rho}_{\alpha\beta}B_{\gamma\delta\rho} + \Gamma^{\rho}_{\gamma\delta}B_{\alpha\beta\rho} - \Gamma^{\rho}_{\beta\gamma}B_{\alpha\delta\rho} - \Gamma^{\rho}_{\alpha\delta}B_{\beta\gamma\rho}, \end{aligned}$$

où

$$(2.3) \qquad B_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2}(\nabla_\alpha A_{\beta\gamma} + \nabla_\beta A_{\gamma\alpha} - \nabla_\gamma A_{\alpha\beta}) = \frac{1}{2}(A_{\beta\gamma,\alpha} + A_{\gamma\alpha,\beta} - A_{\alpha\beta,\gamma} - 2\Gamma^{\rho}_{\alpha\beta}A_{\rho\gamma})$$

On trouve, en utilisant les relations

$$A_{\alpha\rho}A_{\beta\varepsilon}g^{\rho\varepsilon} = -A_{\alpha\beta}, \qquad B_{\alpha\beta\rho}\lambda^{\rho} = -e_{\alpha\beta} = 0,$$

que

$$(2.4) \qquad g^{\rho\varepsilon}[\alpha\tilde{\delta}, \rho][\beta\tilde{\gamma}, \varepsilon] = g_{\rho}{}^{\varepsilon}[\alpha\delta, \rho][\beta\gamma, \varepsilon] + g^{\rho\varepsilon}B_{\beta\gamma\varepsilon}B_{\alpha\delta\rho} + \Gamma^{\rho}_{\alpha\delta}\Gamma^{\varepsilon}_{\beta\gamma}A_{\rho\varepsilon} + \Gamma^{\rho}_{\alpha\delta}B_{\beta\gamma\rho} + \Gamma^{\rho}_{\beta\gamma}B_{\alpha\delta\rho}.$$

Par conséquent,

$$(2.5) \qquad R_{\alpha\gamma\delta\beta} - \tilde{R}_{\alpha\gamma\delta\beta} + D_{\alpha\gamma\delta\beta} \equiv \frac{1}{2}(A_{\alpha\varepsilon}R^{\varepsilon}{}_{\gamma\beta\delta} - A_{\gamma\varepsilon}R^{\varepsilon}{}_{\alpha\beta\delta}) - g^{\rho\varepsilon}(B_{\alpha\beta\rho}B_{\gamma\delta\varepsilon} - B_{\alpha\delta\rho}B_{\beta\gamma\varepsilon}).$$

Se servant des identités de Ricci pour remplacer le terme $A_{\alpha\varepsilon}R^{\varepsilon}{}_{\gamma\beta\delta} - A_{\gamma\varepsilon}R^{\varepsilon}{}_{\alpha\beta\delta}$ par $\lambda_\alpha(\nabla_\delta\nabla_\beta\lambda_\gamma - \nabla_\beta\nabla_\delta\lambda_\gamma) - \lambda_\gamma(\nabla_\delta\nabla_\beta\lambda_\alpha - \nabla_\beta\nabla_\delta\lambda_\alpha)$, on obtient pour la différence $R_{\alpha\gamma\delta\beta} - \tilde{R}_{\alpha\gamma\delta\beta}$ une expression en termes du vecteur λ^α et de ses dérivées covariantes. Cette expression ne sera pas donnée explicitement, puisque nous ne nous intéressons qu'au tenseur de Ricci. On peut alors

utiliser (1.3) et (1.5) pour exprimer $R_{\alpha\beta}\lambda^{\beta}$ sous la forme désirée. On obtient (avec $\tilde{R}_{\alpha\beta} = g^{\gamma\delta}\tilde{R}_{\alpha\gamma\delta\beta}$) le résultat cherché.

$$(2.6) \qquad R_{\alpha\beta} - \tilde{R}_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{2}(\nabla_{\beta}\varkappa_{\alpha} + \nabla_{\alpha}\varkappa_{\beta}) + \varkappa_{\alpha}\varkappa_{\beta} - 2\sigma^{\gamma}{}_{\alpha}\sigma_{\gamma\beta} \qquad [\mathrm{mod}(\lambda_{\alpha}, \lambda_{\beta})].$$

Les termes omis peuvent être éliminés en multipliant chaque membre par le tenseur ([6]) $(\delta^{\alpha}_{\mu} + \lambda^{\alpha}\lambda_{\mu})(\delta^{\beta}_{\nu} + \lambda^{\beta}\lambda_{\nu})$.

Dans le cas d'un mouvement de groupe, $\varkappa_{\alpha} = \nu^{-1}\nu_{,\alpha}$, et (2.6) devient

$$(2.7) \qquad R_{\alpha\beta} - \tilde{R}_{\alpha\beta} = \nu^{-1}\nabla_{\alpha\beta}\nu - 2\sigma^{\gamma}{}_{\alpha}\sigma_{\gamma\beta} \qquad [\mathrm{mod}(\lambda_{\alpha}, \lambda_{\beta})].$$

Inversement, étant donnés dans un espace V_3 des tenseurs $\tilde{g}_{ij}$, $\lambda^{(0)}_{k}$, ν, les équations

$$(2.8) \qquad \begin{cases} \lambda_i = \lambda^{(0)}_i + x^4\nu^{-1}\nu_{,i}, \qquad \lambda_4 = -1, \qquad g_{ij} = \tilde{g}_{ij} - \lambda_i\lambda_j, \qquad g_{\alpha 4} = \lambda_{\alpha}, \\ \qquad 2\sigma_{ij} = \lambda_{i,j} - \lambda_{j,i} + \nu^{-1}(\nu_{,i}\lambda_j - \nu_{,j}\lambda_i), \qquad \sigma_{\alpha 4} = 0 \end{cases}$$

définissent localement dans V_4 des tenseurs $g_{\alpha\beta}$, λ_{γ}, $\sigma_{\delta\varepsilon}$ tels que (*a*) le vecteur $\nu\lambda_{\alpha}$ engendre un mouvement de groupe local, (*b*) le tenseur de Ricci $R_{\alpha\beta}$ est donné par (1.3), (1.5), (2.7) [avec $f^{\alpha} = R^{\alpha}_{\beta}\lambda^{\beta} + (R_{\beta\gamma}\lambda^{\beta}\lambda^{\gamma})\lambda^{\alpha}$, $\rho = -R_{\gamma\delta}\lambda^{\gamma}\lambda^{\delta} - (1/2)R$]. Tout système de tenseurs $(g_{\alpha\beta}, \lambda_{\gamma})$ dans V_4 pour lequel le vecteur unitaire λ_{γ} détermine un mouvement de groupe peut être ainsi construit à partir d'éléments $\tilde{g}_{ij}$, $\lambda^{(0)}_{k}$, ν de V_3.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) C. B. Rayner, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 929.

(2) C. B. Rayner, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2725.

(3) Dans cette forme, on a éliminé le tenseur de pression, par suite de son orthogonalité à λ_{α} [*voir* (1)].

(4) Les indices latins prennent les valeurs 1, 2, 3.

(5) C. B. Rayner, *Rend. Acc. Lincei*, 8e série, 26, fasc. 4, 1959.

(6) Le tenseur $G_{\mu\nu}(\delta^{\mu}_{\alpha} + \lambda^{\mu}\lambda_{\alpha})(\delta^{\nu}_{\beta} + \lambda^{\nu}\lambda_{\beta})$ est le tenseur de pression.

THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE ET CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Les ensembles grand-canoniques de Gibbs; justification de leur unicité, basée sur la divisibilité infinie de leur énergie aléatoire.* Note (*) de M. **Benoît Mandelbrot**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. Rappelons qu'un *ensemble microcanonique* est un ensemble de systèmes thermodynamiques, dont l'énergie U a une valeur connue u, et qui peuvent se trouver dans l'une quelconque de $dr(u)$ « *configurations* » *possibles*. Un *ensemble canonique* est tel que U est une variable aléatoire, qui suit la distribution canonique de Gibbs : $F(u/\beta) = \text{Prob}\,(U \leqq u)$ satisfait à

$$dF(u/\beta) = dr(u)\exp(-\beta u)\,Z^{-1}(\beta), \qquad \text{où} \quad Z(\beta) = \int_0^\infty dr(u)\exp(-\beta u) \quad (^1),$$

$1/\beta$ est la température absolue; $Z(\beta)$ est la fonction de partition (f. p.).

2. Soit la somme de n systèmes identiques, de f. p. $Z(\beta)$. Leur interaction est infiniment faible et l'énergie du tout est la somme des énergies des parties. Soit $Z_n(\beta)$ la f. p. du tout. On permute des parties situées dans des configurations différentes. Si la configuration du tout est changée par toute permutation des parties, $Z_n(\beta) = Z^n(\beta)$; si les permutations sont entièrement indiscernables, $Z_n(\beta) = Z^n(\beta)/n!$.

3. Rappelons enfin qu'un *ensemble grand-canonique* (classique) de Gibbs est un ensemble de systèmes, pour lesquels U et le nombre N de parties sont tous deux aléatoires, et pour lesquels $F = \text{Prob}(U \leqq u,\ N \leqq n)$ satisfait à

$$d_{un}F(u, n/\alpha, \beta) = dr(u, n)\exp(-\beta u + \alpha n)\,Z'^{-1}(\alpha, \beta),$$

où $dr(u, n)$ a la f.p. (transformée de Laplace) $Z^n(\beta)/n!$; $\alpha = \mu\beta$, où μ est le « potentiel chimique ». Supposons justifiée l'indiscernabilité des configurations des systèmes formés de n parties, obtenues par permutation des configurations des parties (cette justification est impossible dans une théorie purement non quantique). Dans ce cas, l'ensemble grand-canonique attribue, à diverses configurations, comportant un nombre variable n de parties, des probabilités proportionnelles à $\exp(\alpha n)$.

4. La fonction caractéristique $\varphi(\zeta)$ de l'énergie d'un système grand-canonique est telle que

$$\log\varphi(\zeta) = \log\left\{\frac{\exp[Z(\beta - i\zeta)\exp(\alpha)]}{\exp[Z(\beta)\exp(\alpha)]}\right\}$$
$$= \exp(\alpha)\int_0^\infty (e^{iu\zeta} - 1)\,e^{-\beta u}\,dr(u).$$

La variable aléatoire N est de Poisson et sa valeur moyenne est

$$E(N) = Z(\beta) = \exp(\alpha)\int_0^\infty \exp(-\beta u)\,dr(u).$$

Le log $\varphi(\zeta)$ ci-dessus est précisément sous la forme canonique ([2]), ([3]), due à Paul Lévy, relative à une *variable aléatoire infiniment divisible ayant un nombre fini de sauts*. Ce terme mathématique désigne un fait bien connu des physiciens : pour tout entier M, l'énergie d'un ensemble grand-canonique peut être considérée comme la somme de M variables aléatoires indépendantes et de même distribution, dont chacune est d'ailleurs grand-canonique. Par exemple, on peut remplacer $\exp(\alpha)$ par $\exp(\alpha)/M$, ce qui équivaut à diviser par M le nombre probable des parties canoniques du tout grand-canonique. On peut aussi remplacer $1/M$ par un paramètre x variant continûment de 0 à 1, et considérer l'énergie $U(x)$ de la fraction du tout d'étendue x; $U(x)$ est une fonction aléatoire dont les réalisations sont $u(x)$. On trouve qu'il y a une probabilité égale à 1, pour que $u(x)$ croisse uniquement par sauts; l'amplitude d'un saut est une variable canonique; la distribution des sauts le long de $(0, 1)$ est uniforme; le nombre de sauts est la variable poissonienne N, donc il est indéfiniment divisible et $E(N)$ est fini. On pourrait considérer que la variation de x correspond à l'augmentation de la densité du système total et que les sauts correspondent à l'inclusion successive de nouvelles parties canoniques, qui seraient ponctuelles (*voir* cependant le paragraphe 8).

5. *Le point essentiel de cette Note* est que, réciproquement, la *distribution grand-canonique de Gibbs est la seule pour laquelle : a.* U *et* N *sont canoniques*, c'est-à-dire que u et n entrent par des facteurs exponentiels dans dF; *b.* U *est infiniment divisible; c. le nombre probable des sauts de* $u(x)$ *est fini* (le caractère poissonien — donc divisible — de N résulte de *b* et *c*).

6. Les conditions *b* et *c* sont des hypothèses de caractère atomique sur la structure de la matière, mais ne font pas appel à des propriétés quelconques des « configurations », du type de celles invoquées aux paragraphes 2 et 3. Revenons donc à la justification du caractère canonique *a*; la méthode habituelle est de montrer qu'un système est canonique lorsque c'est une très petite partie d'un très grand système microcanonique; cette méthode se réfère aux configurations du très grand système. Supposons cependant qu'on puisse la remplacer par une méthode aussi peu explicite, relativement aux configurations, que les axiomes *b* et *c* du paragraphe 5. Dans ce cas, la distribution grand-canonique de Gibbs aura été justifiée de façon unique et très économique du point de vue de la « force » des hypothèses atomiques. Bien entendu, $r(u)$ [ou $Z(\beta)$] sera indéterminé et devra être déduit de modèles atomiques précis, ou de mesures de quantités telles que les chaleurs spécifiques.

Or, la justification de la canonicité que nous avons donnée ([4]), en partie après Szilard ([5]), est précisément du type désiré. Sous la forme plus concrète de Szilard, on suppose que les atomes existent et que leur interaction conduit à un état final d'équilibre; mais on n'exige rien relativement à l'existence et aux propriétés des configurations. On obtient ainsi la distribution grand-canonique avec un $dr(u, n)$ absolument indéterminé. Les

conditions b et c détruisent la symétrie du problème relativement à U et N, et ramènent $r(u, n)$ à une fonction $r(u)$ à une variable.

7. Il ne suffirait pas d'exiger que N est indéfiniment divisible.

De même, il est *nécessaire* de postuler c. Autrement, on n'éliminerait pas par exemple le cas de molécules de gaz parfait *canoniques*. En effet, on a alors $Z(\beta) = kV\beta^{-3/2}$ et $\varphi(\zeta) = kV(1-i\zeta/\beta)^{-3/2}$. Toute racine de $\varphi(\zeta)$ est encore une fonction caractéristique, mais on trouve que la répartition de l'énergie $u(x)$ le long de $(0 \leqq x \leqq 1)$ comporte un nombre de sauts dont la valeur probable est infinie (surtout des petits sauts) (en plus, il y a une contribution à $u(x)$, non réduite à des sauts) (6).

8. Le fait que toute racine de $\varphi(\zeta)$ est une f. c. ne garantit pas que les parties d'un système divisible aient un sens physique [*voir* (7)]. Les axiomes a, b, c des systèmes grand-canoniques sont en dernier recours justifiés par l'existence de groupes d'atomes correspondant aux parties, et par la possibilité d'interpréter la division comme ayant lieu selon la dimension de la « densité ». (Si, de plus, le système grand-canonique est un gaz parfait, et dr est proportionnel à V, la division peut aussi se faire dans la direction du volume, et on l'obtient la même distribution de U : certains sous-volumes contiennent un nombre positif de molécules entières, d'autres ne contiennent rien du tout.)

Au contraire, dans le cas canonique, la division conduirait à des systèmes ayant un nombre non entier de degrés de liberté, et de plus V^x n'a aucun sens physique. Donc la division de systèmes canoniques est physiquement incorrecte, tout autant que leur addition (lorsqu'on n'ajoute pas le facteur $n!$); cette symétrie est assez satisfaisante pour l'esprit.

9. Tous ces arguments cessent d'être valables lorsque l'interaction entre parties cesse d'être négligeable. On sait que les relations entre ensembles canoniques et grand-canoniques posent alors des problèmes non résolus.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) On a $(-1)^k (d^kZ/d\beta^k) > 0$, pour tout $k \geqq 0$ et tout $\beta > 0$. Donc, $\beta \log Z(\beta)$, qui est ensuite identifié à l'énergie libre d'un système, ne peut être une fonction quelconque. Ce fait ne paraît pas avoir été signalé.

(2) P. Lévy, *Théorie de l'addition des variables aléatoires*, Paris, 1937.

(3) Gnedenko et Kolmogoroff, *Limit distributions for sums of independent random variables*, traduction anglaise, 1954.

(4) B. Mandelbrot, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1835; ou encore, *I. R. E. Trans. Information theory*, 2, 1956, p. 190. Ces textes se réfèrent à une seule variable U, mais sont immédiatement généralisables à deux variables.

(5) L. Szilard, *Z. Phys.*, 32, 1925, p. 753.

(6) Ceci tient encore approximativement pour tout système qui peut être approximé par un gaz parfait, c'est-à-dire, à haute température, pour tout système dont la f. p. se comporte près de $\beta = 0$ comme $K\beta^{-c}$. Remarquons que c'est à cause de la généralité des systèmes ayant cette propriété qu'un si grand nombre de systèmes sont caractérisés par deux paramètres seulement : β et K, qui est proportionnel au volume V.

(7) J. L. Doob, p. 247 de (3) (un peu plus bas que le milieu de la page).

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Densité de source et principe de Huygens en théorie de l'électron de Dirac.* Note (*) de M. **Phan-Van-Loc**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le formalisme classique de la Mécanique ondulatoire associe à chaque corpuscule une onde qui a quatre composantes en théorie de Dirac et interprète l'expression $\psi_k^* \psi_k$ comme la densité de probabilité de présence de ce corpuscule, mais ne considère pas la densité de source. Nous pensons que la notion de « densité-flux » de source présenterait un certain intérêt : on peut étudier le problème de distribution de sources, celui d'une source ponctuelle de corpuscules en mouvement analogue au problème des potentiels de Liénard-Wiechert, etc. Nous appliquerons cette notion au problème du principe de Huygens où, en particulier, la considération des densités des sources élémentaires ayant un sens physique nous permet d'en fournir une excellente justification en Mécanique ondulatoire.

D'une façon générale, nous introduisons une fonction $f_n(x_u, ct)$ qui représente la grandeur « densité-flux » de source, analogue au quadrivecteur densité de charge et de courant en Électromagnétisme. Les équations des potentiels sont

$$(1)\qquad (\square - k_0^2)\Phi_n = -f_n.$$

Les équations du premier ordre de Dirac pour les ondes monochromatiques sont ainsi liées aux sources et s'écrivent

$$(2)\qquad (ik\alpha_0 - ik_0\alpha_4 - \alpha_u\partial^u)\psi_n = f_n,$$

$\square$ est le Dalembertien, $k_0 = 2\pi\, m_0\, c/h$; $k = 2\pi\nu/c$. Comme les fonctions d'onde ψ_n se déduisent des potentiels Φ_n par

$$(3)\qquad \psi_n = (ik\alpha_0 + ik_0\alpha_4 + \alpha_u\partial^u)\Phi_n$$

et qu'on a la relation entre opérateurs

$$(ik\alpha_0 - ik_0\alpha_4 - \alpha_u\partial^u)(ik\alpha_0 + ik_0\alpha_4 + \alpha_u\partial^u) = -(\square - k_0^2),$$

on retrouve bien les équations du second ordre (1).

A cause des seconds membres, l'équation de conservation du quadrivecteur densité-flux de probabilité de présence n'est plus satisfaite en général; elle ne sera satisfaite qu'à l'extérieur d'un domaine contenant les sources, exactement comme cela se produit pour l'équation de conservation de l'énergie en Électromagnétisme non conservatif [1].

Pour appliquer tout ceci au problème du principe de Huygens, nous allons adopter un raisonnement rappelant celui dont se sert Louis de Broglie pour écrire ses formules de diffraction des ondes électromagnétiques dans son Ouvrage : *Problèmes de propagations guidées des ondes électromagnétiques* [2].

Soit une surface S fermée qui entoure complètement les sources. Au voisi-

nage de S, les seconds membres de (2) sont donc nuls, et l'on peut écrire

$$(ik\alpha_0 - ik_0\alpha_4)\psi_n - \alpha_u \partial^u \psi_n.$$

Supposons S formée d'une couche extrêmement mince; considérons un élément dS de surface qui contient le point M situé sur la paroi intérieure, et au voisinage duquel les fonctions ψ_n sont nulles; sur la paroi extérieure correspond un élément de surface dS′ qui contient le point M′ et au voisinage duquel les fonctions d'ondes auront certaines valeurs non nulles. L'axe Oz est pris suivant la normale extérieure à S dans le sens MM′, les autres axes sont contenus dans le plan tangent à S en M. Les dérivées par rapport à x, y sont finies; celles par rapport à z sont extrêmement grandes à cause de la discontinuité. Quand on intègre dans un petit cylindre de base dS et de hauteur $\varepsilon = \mathrm{MM}'$, et qu'on fait tendre $\varepsilon \to 0$, la seule valeur qu'on obtient est celle de l'intégrale suivant l'axe Oz qui porte la normale $\vec{n}$, soit

$$\int_v (ik\alpha_0 - ik_0\alpha_4)\psi_n\, dv = dS \int_{M}^{M'} (ik\alpha_0 - ik_0\alpha_4)\psi_n\, dz = dS \left| \alpha_3 \psi_n \right|_{M}^{M'}$$

ou

(4) $$\int_{M}^{M'} (ik\alpha_0 - ik_0\alpha_4)\psi_n\, dz = \left| \alpha_3 \psi_n \right|_{M}^{M'}.$$

En comparant (4) avec la formule générale (2), on voit que tout se passe comme si les ψ_n étaient continues à travers S et si la surface portait une densité superficielle

(5) $$f_n = (\vec{n}.\vec{\alpha})\psi_n.$$

A cette densité superficielle correspondent des potentiels Φ_n solutions des équations du second ordre (1), analogues aux potentiels retardés, soit

$$4\pi\Phi_n = \int_S \frac{e^{-iKr}}{r} f_n\, dS.$$

Étant donnée la valeur (5) de la densité surfacique f_n, on a

(6) $$4\pi\Phi_n = \int_S \frac{e^{-iKr}}{r} (\vec{n}.\vec{\alpha})\psi_n\, dS,$$

avec

$$K = \sqrt{k^2 - k_0^2}.$$

Les expressions (3) et (6) constituent le principe de Huygens en théorie de l'électron de Dirac; elles sont identiques aux formules données il y a quelques temps par M. É. Durand et par l'auteur ([3]), mais il faut reconnaître que — le raisonnement actuel étant très simple — la nouvelle notion de densité de source nous en fournit une meilleure interprétation physique.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

([1]) *Voir* par exemple : É. Durand, *Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 1957, p. 99 et suiv.

([2]) Gauthier-Villars, Paris, 1941.

([3]) É. Durand, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 647; Phan-Van-Loc, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 649.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Recherche d'une méthode pour le calcul du moment magnétique anomal du nucléon.* Note (*) de Mlle **Yvonne Héno**, présentée par M. Francis Perrin.

On donne la variation du rapport des parties anomales des moments magnétiques du neutron et du proton, dans le cas où l'on utilise un « facteur de forme » relativiste et l'on montre qu'en théorie non locale, une redéfinition de l'invariance de jauge est rendue nécessaire.

On sait que le calcul du moment magnétique anomal du nucléon par les méthodes covariantes laisse subsister, dès le second ordre par rapport à la constante de couplage (en théorie mésique « pseudo-scalaire» comme en théorie mésique « pseudo-vectorielle »), même après renormalisation, des termes ambigus [1]. Ces termes, partiellement divergents, peuvent

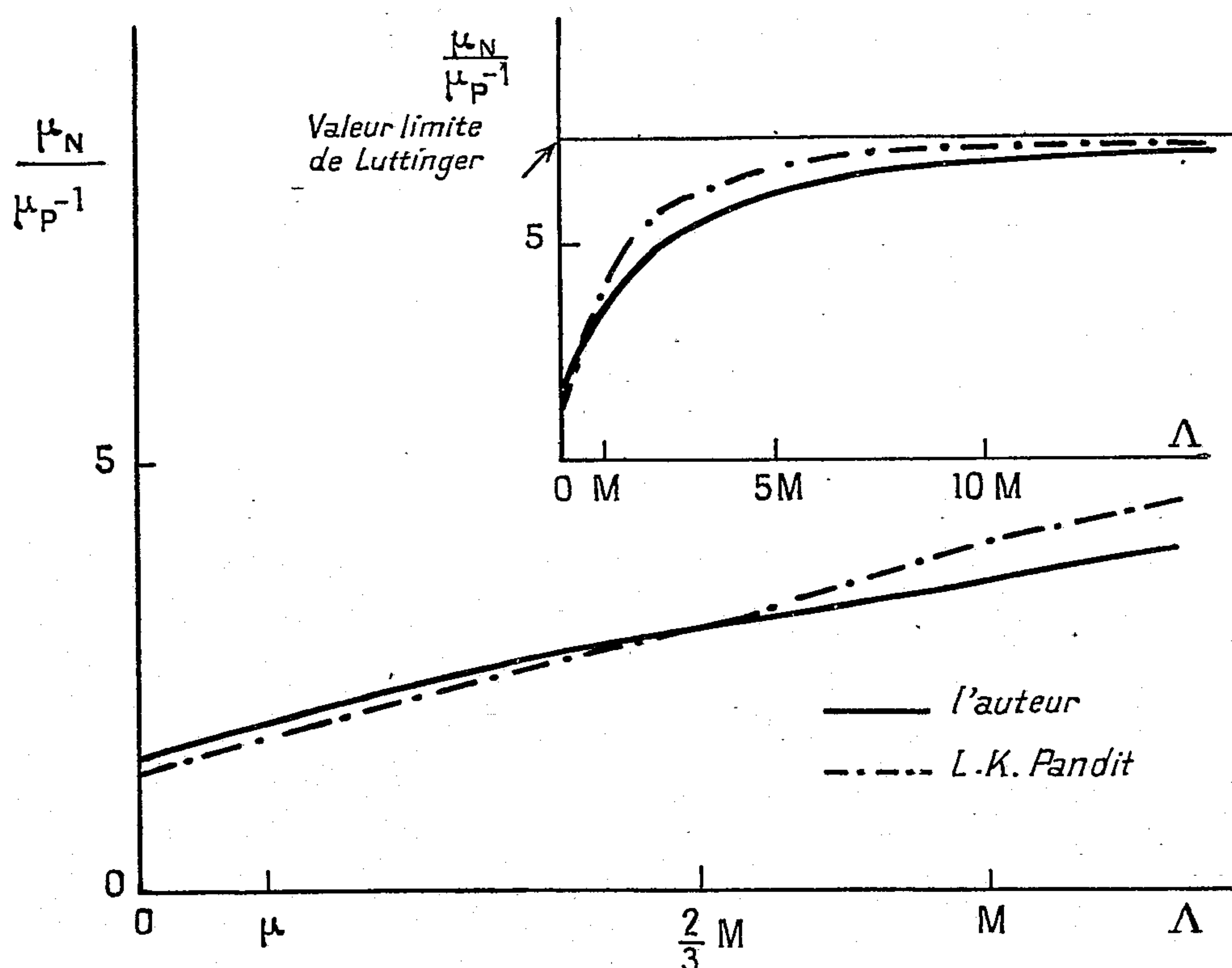


Fig. 1 (μ, masse du méson; M, masse du nucléon; $\mu/M = 0{,}15$).

être annulés par des méthodes de calcul appropriées ou tout simplement laissés de côté. On trouve alors pour le rapport des parties anomales des moments magnétiques respectifs du neutron et du proton (qui ne dépend pas de la valeur de la constante de couplage), au second ordre, le résultat de Luttinger $\mu_N/(\mu_P - 1) \simeq 8$ [2] (la valeur expérimentale étant voisine de 1).

L'application [3], à ce même calcul, du « modèle non relativiste de la

source étendue », qui correspond à une coupure de l'ordre de la masse du nucléon sur l'impulsion du méson, diminue le désaccord théorie-expérience (*fig.* 1); coupure $|\vec{k}| = \Lambda$).

Il en est de même de l'utilisation (par l'auteur) du « facteur de forme » relativiste $M^2\Lambda^2/[M^2\Lambda^2 - p^2k^2 + (pk)^2]$ de la théorie de Heitler et Arnous (4) lorsqu'on l'applique à chaque vertex (*fig.* 2 et 1).

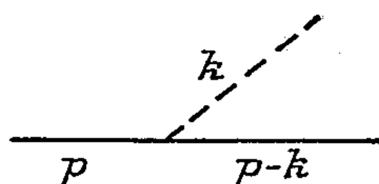


Fig. 2.

Mais le problème essentiel, auquel aucune réponse satisfaisante n'a pu être donnée, est celui de l'existence même des termes ambigus (ces termes, négligés dans les deux calculs précédents, se présentent comme des termes de renormalisation de la charge). C'est pourquoi, il est intéressant de reprendre ces calculs dans le cadre de la théorie de Heitler et Arnous (4), (5), au lieu d'introduire seulement un « facteur de forme » à chaque vertex. Dans cette théorie, en effet, l'intervention du « facteur de forme » relativiste entraîne la convergence à tous les ordres (6) et devrait, par conséquent, supprimer les ambiguïtés. On s'aperçoit alors, que si l'on se contente d'adjoindre à l'hamiltonien non local, l'hamiltonien d'interaction avec le champ extérieur, les termes ambigus subsistent.

Pour que de tels termes ambigus n'apparaissent pas dans l'expression du moment magnétique du nucléon, il faudrait que la théorie soit invariante de jauge dans tout repère. Or, un calcul au second ordre montre que, dans cette théorie, si la matrice S est invariante de jauge pour un nucléon au repos, elle ne l'est pas pour un nucléon en mouvement, ce qui n'est d'ailleurs pas incompatible avec la non-invariance de la théorie vis-à-vis du groupe homogène de Lorentz. Une redéfinition de l'invariance de jauge, en théorie non locale, suivie d'une redéfinition du champ extérieur, est ainsi rendue nécessaire.

Par suite de l'inclusion implicite de tels termes ambigus, la même critique peut être adressée aux théories de Chew (7).

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) K. M. Case, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1; S. Borowitz et W. Kohn, *ibid.*, p. 818; B. D. Fried, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1142.

(2) J. M. Luttinger, *Helv. Phys. Act.*, 21, 1948, p. 483.

(3) L. K. Pandit, *Helv. Phys. Act.*, 31, 1958, p. 379.

(4) W. Heitler et E. Arnous, *Nuov. Cim.*, 11, 1959, p. 443.

(5) W. Heitler et E. Arnous (sous presse).

(6) L. O' Raifeartaigh (sous presse).

(7) G. F. Chew, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1755 et articles suivants.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Applications de la méthode de Williams et Weizsäcker à la diffusion inélastique du méson* μ. Note de M. **Paul Kessler**, présentée par M. Francis Perrin.

En prévision de prochaines expériences sur la diffusion des mésons μ à des énergies d'environ 1 BeV, nous avons examiné l'importance des divers processus inélastiques : effets nucléaires, production de mésons π, création de paires d'électrons, arrachement d'électrons atomiques, et rayonnement de freinage. La méthode d'approximation de Williams et Weizsäcker a été utilisée pour évaluer certains de ces processus.

Dans de précédents travaux ([1]), nous avons mis au point une forme généralisée de la formule de Williams et Weizsäcker, donnant le spectre de photons équivalent pour un méson μ relativiste ($E \gg m$), interagissant avec la matière

$$\sigma_\mu(E) = \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} N(E, q)\, \sigma_{ph}(q)\, dq,$$

$$N(E, q) = \frac{2\alpha}{\pi}\,\frac{1}{q}\left(1 - \frac{q}{E} + \frac{q^2}{2E^2}\right)\int_0^{\varphi_{\max}} \frac{\varphi^3\, d\varphi}{\left(\varphi^2 + \frac{m^2}{E^2}\right)^2},$$

où q est l'énergie du photon virtuel; φ est l'angle d'émission du photon virtuel, lié à l'angle de diffusion θ du méson μ par la relation

$$\varphi \simeq \left(\frac{E - q}{q}\right)\theta.$$

Les limites d'intégration dépendent du processus considéré. Pour les effets nucléaires, on peut prendre $\varphi_{\max} \approx 1$; $q_{\max} \approx E$, et l'on obtient

$$\sigma_\mu(E) = \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m} - \frac{1}{2}\right)\int_{q_{\min}}^{E} \sigma_{ph}(q)\,\frac{dq}{q}\left(1 - \frac{q}{E} + \frac{q^2}{2E^2}\right),$$

où $q_{\min}$ est donné par le seuil de l'effet. D'autre part l'angle de diffusion moyen est (pour un transfert d'énergie q donné) :

$$\overline{\theta} \simeq \frac{q}{E}\ln^{-1}\frac{E}{m}.$$

En prévision d'expériences, actuellement en cours de préparation au Laboratoire de Physique atomique du Collège de France, sur la diffusion de mésons μ d'énergie de l'ordre de 1 BeV, nous avons voulu appliquer cette méthode aux différents processus de diffusion inélastiques, et voir ainsi dans quelle mesure ces processus pourront entrer en compétition avec la diffusion élastique.

1. *Réactions nucléaires.* — Nous considérons ici l'ensemble des interactions μ-noyau donnant lieu à l'émission par le noyau de particules diverses (n, p, $2n$, α) ou de rayonnement. En ce qui concerne les effets

photonucléaires analogues, on sait que ceux-ci sont dus pour la plus grande part à l'absorption par le noyau d'une onde dipolaire électrique. Partant de ce fait, Levinger et Bethe (2) ont calculé la section efficace totale (pour tous les processus) intégrée sur l'énergie des photons :

$$\int_0^\infty \sigma_{ph}(q)\, dq \simeq 2.10^{-26} A.\mathrm{MeV.cm}^2.$$

D'autre part, on sait par l'expérience que l'absorption des photons a lieu principalement au voisinage de la « résonance dipolaire géante » qui se situe pour l'ensemble des noyaux aux environs de 20 MeV. En assimilant les photons virtuels émis par le méson μ aux photons libres, on peut donc écrire :

$$\sigma_\mu(E) \simeq \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m} - \frac{1}{2}\right)(\bar{q})^{-1}\int_0^\infty \sigma_{ph}(q)\, dq,$$

où l'on a négligé les termes en q/E, et étendu les limites d'intégration (qui n'influent pas sur le calcul); en prenant pour l'énergie moyenne du photon la valeur $\bar{q} = 20$ MeV, on obtient

$$\sigma_\mu(E) = \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m} - \frac{1}{2}\right) 10^{-27} A.\mathrm{cm}^2.$$

Pour $E = 1$ BeV,

$$\sigma_\mu(E) \simeq 10^{-29} A.\mathrm{cm}^2.$$

Les angles de diffusion correspondants sont essentiellement petits : $\bar{\theta} < 1^\circ$.

Il convient d'ajouter à la section efficace ainsi calculée un terme qui ne relève pas de notre méthode : Il s'agit de la diffusion inélastique interprétée comme due à une interaction élastique du μ avec chaque proton du noyau. Une évaluation sommaire montre que ce terme est à peu près du même ordre que celui que nous venons de calculer. D'autre part, ces chocs correspondent à des angles de diffusion plus grands; cependant, à chaque angle, leur section efficace est seulement de l'ordre de $1/Z$ par rapport à la section efficace de diffusion élastique du méson μ par le noyau.

2. *Production de mésons* π. — A partir d'un seuil $q_{min} \simeq 150$ MeV, on peut avoir émission d'un méson π par le noyau. Les expériences sur la photoproduction ont montré que la section efficace pour ce processus est à peu près constante dans la région des centaines de MeV :

$$\sigma_{ph}(q) \simeq 10^{-28} A.\mathrm{cm}^2.$$

D'où

$$\sigma_\mu(E) = \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m} - \frac{1}{2}\right)\left[\int_{q_{min}}^{E} \frac{dq}{q}\left(1 - \frac{q}{E} + \frac{q^2}{2E^2}\right)\right] 10^{-28} A.\mathrm{cm}^2$$
$$= \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m} - \frac{1}{2}\right)\left(\ln\frac{E}{q_{min}} - \frac{3}{4}\right) 10^{-28} A.\mathrm{cm}^2$$

(en négligeant les termes en q_{min}/E). Pour $E = 1$ BeV,

$$\sigma_\mu(E) \simeq 10^{-30} A.\mathrm{cm}^2.$$

3. *Autres effets.* — On sait que le principal phénomène provoqué par le passage dans la matière de photons d'une certaine énergie ($q \gtrsim 10$ MeV) est la création de paires d'électrons. On pourrait donc s'attendre *a priori*, dans la mesure où l'on considère le méson μ comme un générateur de photons, à ce que la production de paires joue un rôle important dans la diffusion inélastique. Il n'en est rien, car des considérations cinématiques limitent ici la validité de la méthode de Williams et Weizsäcker à $q_{max} \simeq 2\,(m_e/m)\,E$ (m_e étant la masse de l'électron). Comme l'a montré Bhabha par un calcul direct ([3]), le processus est négligeable au-dessus de cette limite. Il est donc faible dans son ensemble, et du reste confiné à des angles extrêmement petits ($\bar{\theta} \approx m_e/E$).

La diffusion inélastique par arrachement d'électrons atomiques est également limitée à des angles très faibles ($\theta_{max} \simeq m_e/m$).

Reste à considérer le rayonnement de freinage. On connaît bien le rôle qu'il joue dans la diffusion des électrons. Si l'on compare les sections efficaces différentielles de cet effet pour le méson μ et l'électron aux mêmes énergies, on montre que $\sigma_\mu \ll \sigma_e$ pour $\theta < m/E$; $\sigma_\mu \approx \sigma_e$ pour $\theta > m/E$ (la valeur critique m/E étant de 6° pour E = 1 BeV). Il en résulte que, à tout angle, la section efficace de rayonnement de freinage est au maximum de l'ordre de quelques pour-cent de la section efficace de diffusion élastique.

Notre conclusion est donc qu'on ne sera pas sérieusement gêné, dans la détermination expérimentale de la diffusion élastique, par les différents processus inélastiques.

(1) D. Kessler et P. Kessler, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3045 et 244, 1957, p. 1896; *Nuovo Cimento*, 4, 1956, p. 601.

(2) Levinger et Bethe, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 115.

(3) Bhabha, *Proc. Roy. Soc.*, A 152, 1935, p. 559.

ACOUSTIQUE — *La « vibration d'octave », paramètre sensible dans le spectre des instruments à cordes.* Note (*) de M. **Émile Leipp**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Les travaux antérieurs sur les spectres d'instruments à cordes ([1]) ont montré que, parmi les harmoniques objectifs d'une dote, le deuxième a une amplitude souvent égale ou supérieure à celle du fondamental.

Pour systématiser les expériences, on a relevé au sonagraphe 154 spectres de notes de violon, en utilisant 14 instruments différents, dans des conditions variées du jeu normal du violon. Résultats (A_1 et A_2 : amplitudes respectives du fondamental et de l'harmonique 2) :

	$A_2 > A_1$.	$A_2 = A_1$.	$A_2 < A_1$.	$A_2 \ll A_1$.
Sur 154 spectres...........	86	26	38	4
%........................	56	16	25	3

Dans 72 % des cas, le niveau de l'harmonique 2 est donc égal ou supérieur à celui du fondamental. Subjectivement on a vérifié que le timbre général est d'autant plus clair que le niveau de l'harmonique 2 est plus élevé.

On a recherché les causes physiques de la prédominance de l'harmonique 2 en faisant une expérience inspirée de Raman ([1]).

On fixe une corde AC normalement au centre d'une membrane de peau MM' par une de ses extrémités (*fig.* 1); le point C étant fixe. On pince la corde de façon à la faire vibrer sensiblement dans un plan. Pour chaque

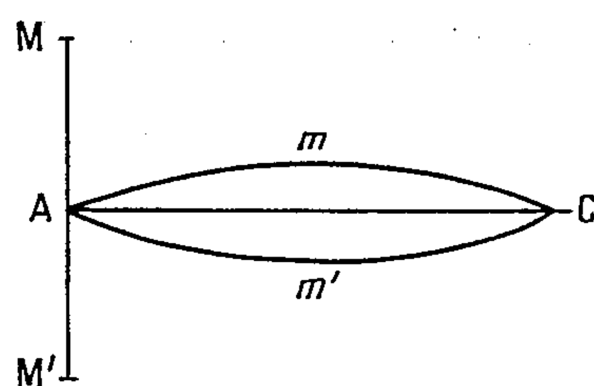


Fig. 1.

période transversale de la corde on a une traction périodique *double*, synchrone, aux points A et C, les maximums de traction correspondant aux positions extrêmes de la corde (AmC et Am'C) et les minimums aux deux passages de la corde à la position de repos AC. Le fondamental transversal est, dans cette expérience, inaudible; mais la membrane amplifiant la vibration de fréquence double au point A, on entend un son à l'octave de celui de la corde. Nous appelons « vibration d'octave » ce phénomène de dédoublement de fréquence aux points de fixation d'une corde.

L'observation directe au microscope d'un point convenablement éclairé

d'une corde, a montré qu'elle ne vibre pas dans un plan quand elle est excitée avec un archet normal (mêche de crin à tension réglable). Le fuseau a une section ovoïde (*fig.* 2) s'écartant sensiblement de l'ellipse à cause des conditions particulières déterminées par le frottement des surfaces colophanées (dissymétrie du fuseau par rapport à la position de repos de la corde). On a vérifié que le fuseau est plan quand on utilise pour l'excitation une règle colophanée; avec un archet normal, la section ovoïde du fuseau varie avec les propriétés de la corde et celles de la mêche; pour un point de contact mêche-corde donné on observe que :

— l'axe xx' est inversement proportionnel à la tension et au module d'élasticité de la *corde*;

— l'axe yy' est inversement proportionnel à la tension et au module d'élasticité de la *mêche*.

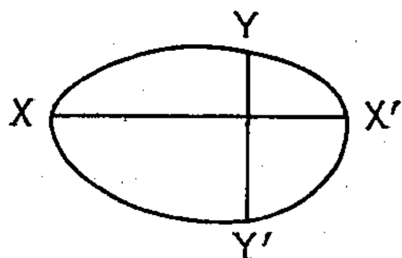


Fig. 2.

En bref, les degrés de liberté respectifs de la mêche et de la corde à leur point de contact déterminent les dimensions de la section du fuseau.

Or l'amplitude de la vibration d'octave est fonction de la forme de la section du fuseau. On vérifie expérimentalement que plus cette section s'approche du cercle, plus les variations de traction tendent vers zéro (on n'entend plus la vibration d'octave).

Ce phénomène joue un rôle considérable dans tous les instruments à cordes, car les points A et B ne sont jamais fixes. Considérons la coupe d'un instrument type : le violon (*fig.* 3).

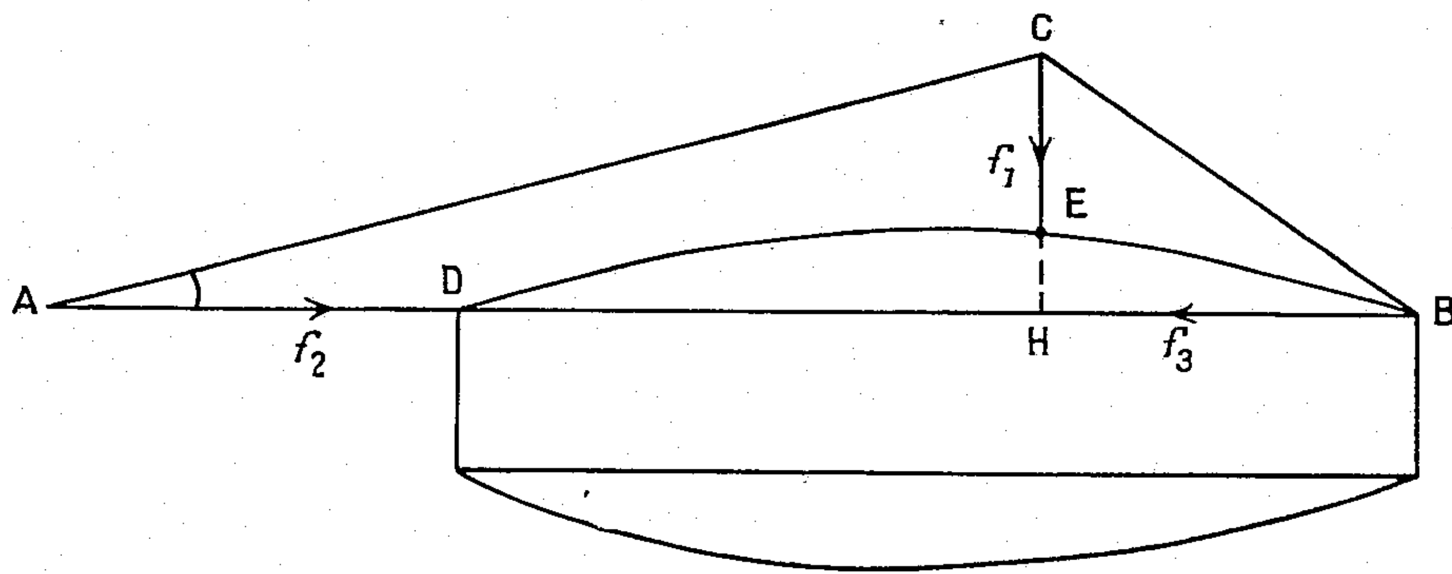


Fig. 3.

1° *La vibration d'octave* appliquée aux points A et B est communiquée par l'intermédiaire du manche rigide AD de l'instrument et du point de fixation B du cordier, à la table voûtée DEB, qui transforme la vibration d'octave en vibration de flambement transversale de la table; cette

vibration a été étudiée par la méthode des variations concomitantes : son amplitude est fonction des paramètres suivants :

a. type d'excitation (forme de la section du fuseau);

b. degré de liberté des points D et B (modules élastiques des bois employés, épaisseurs des tables, forme de la voûte, hauteur de la voûte (flèche EH);

c. forces f_2 et f_3 des tractions périodiques aux points d'application A et B (fonction, pour une corde donnée, de $\cos \hat{A} + \cos \hat{B}$).

2° *La vibration transversale fondamentale* de la corde est communiquée par le chevalet CE à la table DEB qui l'amplifie. L'amplitude du point E est fonction : du degré de liberté de la table au point E (paramètres élastiques des bois employés, épaisseurs de la table et forme de la voûte) — et de la force f_1 ($\cos \widehat{ACB}/2$ pour une corde donnée).

Dans le cas du violon classique, l'angle ACB est de l'ordre de 170°, les tables sont minces (3 mm) et la voûte faible (15 mm); la vibration d'octave est donc toujours considérablement amplifiée; ce qui explique la quasi-prédominance de l'harmonique 2 dans les spectres relevés. Les variations de niveau de cet harmonique dans le tableau précédent proviennent des variantes entre les divers instruments (angle des cordes ACB, épaisseurs des tables, modules élastiques des bois, voûtes).

L'excitation d'un instrument à cordes est donc un phénomène complexe comportant 4 modes de vibration distincts de la corde : vibration transversale, longitudinale, torsionnelle ([1]) et vibration d'octave, avec leurs harmoniques respectifs.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

([1]) RAMAN, *Hand. Phys.*, Akustik, Springer Ver., Berlin, 1927; CARL E. SEASHORE, *Psychology of music*, Mc Graw Hill, New-York, 1938; E. LEIPP, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3278; 249, 1959, p. 375.

ÉLECTRICITÉ. — *Observations sur la contre-émission et son intervention dans les générateurs de haute tension.* Note (*) de M. **Nguyen-Trinh Dzoanh**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La décroissance du débit électrique des générateurs de haute tension à courant de particules électrisées, observée dans certains cas, est due à la contre-émission qui affaiblit la charge limite des particules isolantes. Ici encore, ainsi que dans une expérience annexe, on trouve une relation intime entre la contre-émission et la résistivité de l'isolant qui lui donne naissance.

1. Dans la mise en fonctionnement du générateur de haute tension à courant de particules électrisées, nous avons remarqué que le débit électrique du générateur décroît lentement au fur et à mesure que la température intérieure de la machine augmente. Cette décroissance est due sans aucun doute à la contre-émission de la paroi de l'ioniseur, car, à tension appliquée constante, le courant d'ionisation dans l'ioniseur devient ainsi très grand, plus grand que celui qui résulte de la caractéristique statique de l'ioniseur. D'ailleurs nous avons signalé dans la dernière Note [1] la précipitation de particules de verre à l'intérieur du générateur et en particulier sur la paroi interne de l'ioniseur, malgré la vitesse du courant gazeux.

La contre-émission installée progressivement ainsi dans l'ioniseur affaiblit notamment la charge limite [2] (d'où le débit électrique) des particules isolantes dans la proportion de

$$\Phi = \frac{Q_M}{Q_0},$$

en appelant :

Q_M la charge limite d'une particule lorsqu'il y a contre-émission;

Q_0 la charge limite d'une particule, lorsqu'il n'y a pas de contre-émission.

En effet, Φ est toujours ≤ 1, car $\Phi = (\lambda - 1)/(\lambda + 1)$, avec $\lambda = \sqrt{m}$:

$$m = \frac{k_- \rho_-}{k_+ \rho_+} \quad \text{quand le fil coronisant est négatif;}$$

$$m = \frac{k_+ \rho_+}{k_- \rho_-} \quad \text{quand le fil coronisant est positif;}$$

k_+, ρ_+, respectivement coefficient de mobilité et charge d'espace des ions positifs;

k_-, ρ_-, respectivement coefficient de mobilité et charge d'espace des ions négatifs;

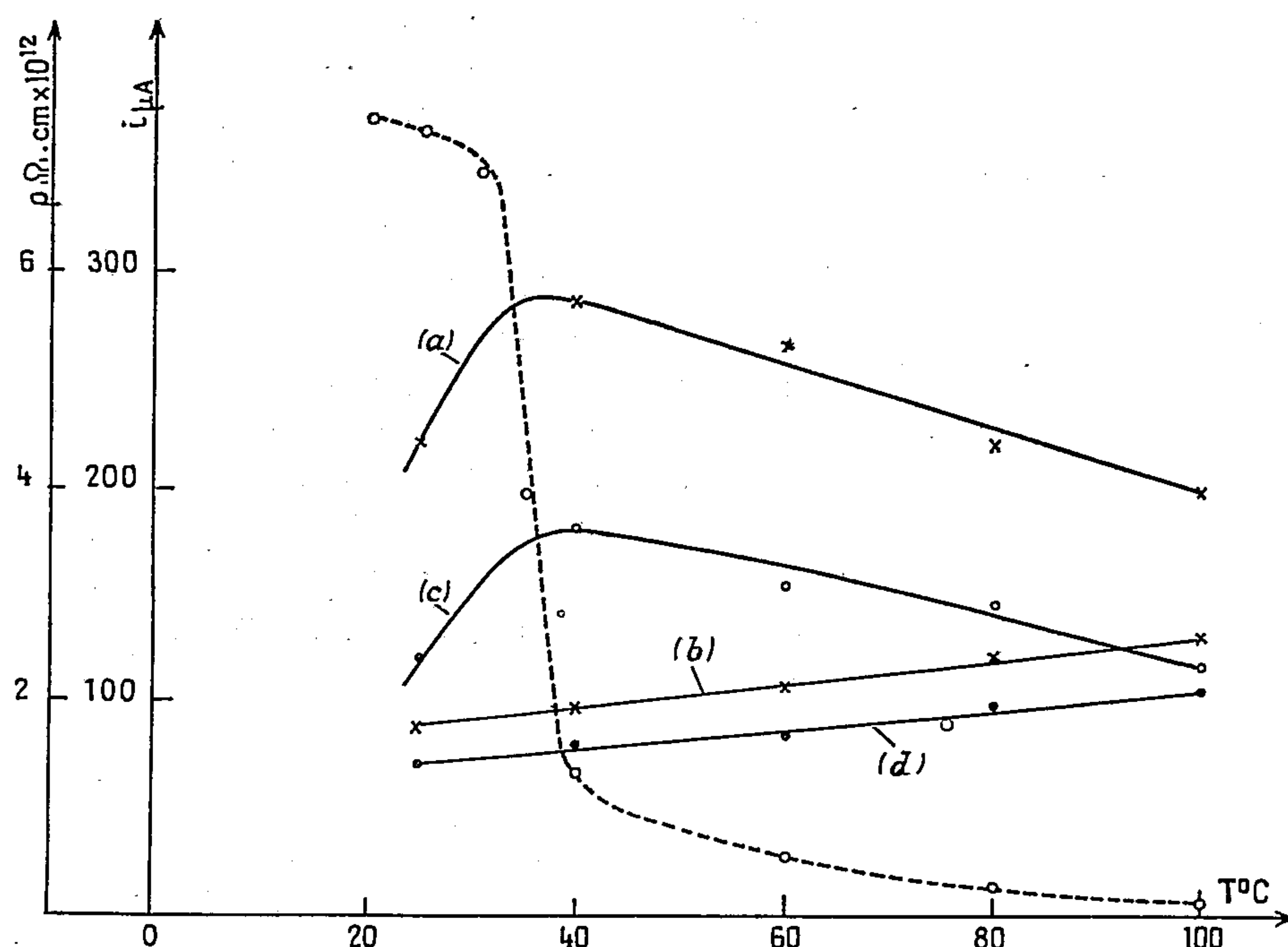
m, taux de contre-émission.

A la température de fonctionnement du générateur, la résistivité du précipité dépend ici uniquement des propriétés de la surface des particules de verre et des molécules H_2O adsorbées; elle croît donc (ainsi que la contre-émission) quand la température augmente.

2. Nous avons par ailleurs étudié le phénomène de contre-émission provoqué par un isolant sans adsorption, en fonction de la température. Nous avons utilisé une cellule idéale constituée par un fil F et un cylindre T coaxiaux avec revêtement intérieur de toile de nylon. Comme dans des expériences antérieures [3] exécutées à température constante (20° C), celui-ci est le siège d'une contre-émission parfaitement uniforme. Pour une tension négative donnée — U appliquée au fil axial F, la variation du courant d'ionisation en fonction de la température est représentée par :

— la courbe (*a*) dans le cas de contre-émission;

— la courbe (*b*) dans le cas sans contre-émission.



La courbe en pointillé représente la résistivité du nylon.
Les courbes pleines représentent le courant d'ionisation dans divers cas.

En inversant la tension du fil coronisant, c'est-à-dire avec la tension positive + U, nous obtenons des courbes semblables (*c*) et (*d*) relatives aux deux cas cités.

De cette étude, nous avons pu conclure qu'il existe dans le cas actuel une relation intime entre la contre-émission et la résistivité dans la masse du nylon qui lui donne naissance.

En effet, dans la zone de température comprise entre 35 et 40° C (*voir* courbes), le courant d'ionisation commence à décroître, alors que théoriquement il devrait continuer à augmenter, car la mobilité des ions augmente quand la température s'élève. Nous avons pensé que la résistivité massique du nylon devait diminuer à cette température. Alors, en utilisant un galvanomètre sensible dans un dispositif à part pour mesurer la résis-

tivité ρ du nylon qui restait jusqu'à présent inconnue, nous obtenons la courbe (en pointillé) qui accuse effectivement une décroissance notable dans la zone en question. Signalons que cette zone est variable suivant les conditions atmosphériques où l'humidité intervient plus ou moins et que la luminosité des aigrettes sur la surface du nylon est nettement affaiblie à température relativement élevée (90° C).

3. Dans le cas de notre machine dont la température de régime est de l'ordre de 40° C, les particules de verre utilisées, très hygroscopiques de nature, sont devenues ainsi plus isolantes à cause de la disparition progressive de l'humidité adsorbée, ce qui favorise la contre-émission. Pour remédier à cet inconvénient, une solution possible est de conditionner, pour ces particules de verre, l'atmosphère ambiante, afin de réduire la résistivité apparente de celles-ci jusqu'à une certaine limite acceptable qui ne nuit pas encore à l'isolement du collecteur.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) NGUYEN-TRINH DZOANH, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1833.

(2) M. PAUTHENIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 187.

(3) M. PAUTHENIER, J. DUPUY et TRAN-AN-NHAN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1394; TRAN-AN-NHAN, *Thèse Ing. Docteur*, Paris, 1958.

MAGNÉTISME. — *Étude paramagnétique d'alliages dilués palladium-fer hydrogénés.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Burger**, **Eckhart Vogt** et **Jules Wucher**, transmise par M. Gabriel Foëx.

En saturant d'hydrogène dès alliages Pd-Fe dilués on neutralise le moment magnétique du palladium. On trouve pour le fer seul un moment voisin de 5,9 μ_B, valeur théorique pour l'ion ferrique. Les points de Curie paramagnétiques des alliages hydrogénés varient linéairement avec la concentration en fer.

Les solutions solides étendues de métaux de transition (Fe, Co, Ni, Mn, Cr) dans le palladium ont, comme le métal pur, la propriété d'absorber des quantités notables d'hydrogène naissant. Cette hydrogénation neutralise progressivement les porteurs de moment magnétique du palladium et paraît sans influence sur le moment du métal dissous ([1]).

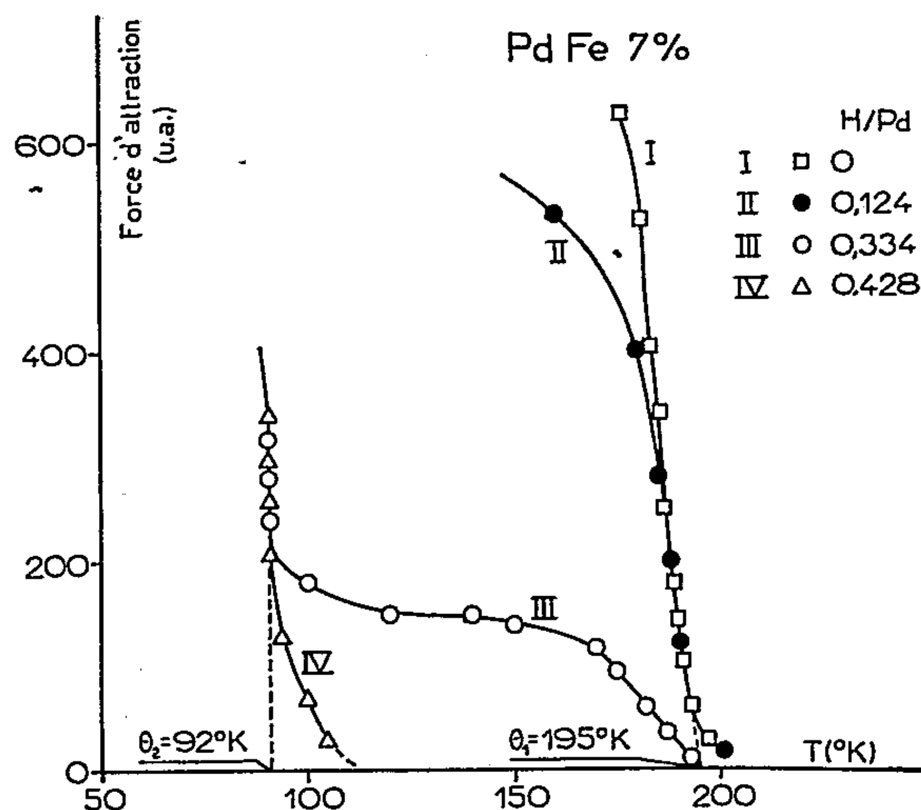


Fig. 1. — Points de Curie de l'alliage Pd-Fe 7 % partiellement hydrogéné.

C'est ainsi que, dans l'étude paramagnétique de trois solutions solides de cobalt dans le palladium ([2]), on trouve, après hydrogénation, un moment voisin de 5,2 μ_B, valeur souvent observée dans les composés de l'ion cobalteux Co^{++}. De même, dans deux solutions solides hydrogénées de manganèse dans le palladium ([1]), le manganèse suit une loi de Weiss avec le moment théorique 5,9 μ_B de l'ion Mn^{++}.

La présente étude a porté sur quatre alliages Pd-Fe, préparés par Degussa à Hanau dont les compositions étaient de 1,0, 3,0, 5,0 et 7,0 atomes Fe %. Leur examen aux rayons X a montré qu'on avait affaire à des solutions solides. L'étude thermomagnétique entre 90 et 1100°K de ces alliages non hydrogénés a été faite par Gerstenberg ([3]), qui trouve pour le fer un nombre de spin compris entre $S = 2$ et $S = 5/2$, en admettant en première approximation l'additivité des susceptibilités du palladium et du fer.

En vue de préciser le moment atomique du fer, nous avons à Strasbourg (B. et W.) hydrogéné les alliages et effectué leur étude thermomagnétique. La quantité d'hydrogène absorbée a été déterminée par pesée au 1/100e de milligramme avant et après hydrogénation. L'alliage Pd-Fe 7 % non hydrogéné a un point de Curie ferromagnétique vers $\theta_1 = 195^\circ$ K. Par hydrogénations partielles, l'aimantation ferromagnétique mesurée à 150° K diminue progressivement lorsque la concentration en hydrogène augmente et l'on voit apparaître un deuxième point de Curie vers $\theta_2 = 92^\circ$ K (*fig.* 1). On peut en déduire que l'alliage partiellement hydrogéné comprend une phase non hydrogénée, caractérisée par θ_1 et une phase hydrogénée, caractérisée par θ_2. En effet, pour des concentrations d'hydrogène suffi-

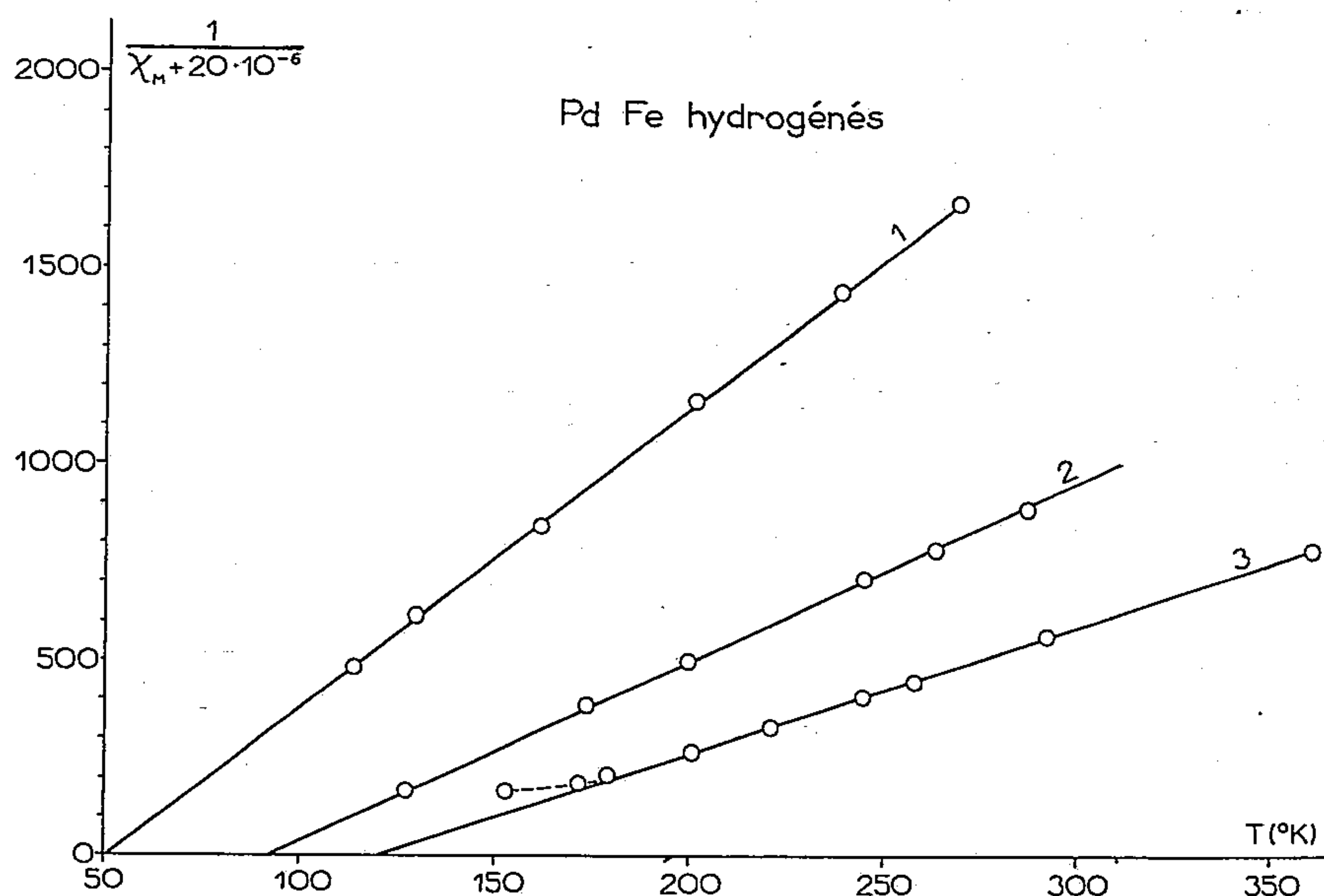


Fig. 2. — Représentation en $1/\chi$, T de la susceptibilité d'alliages hydrogénés.
1. Pd-Fe 3 %, H/Pd = 0,568;
2. Pd-Fe 5 %, H/Pd = 0,507;
3. Pd-Fe 7 %, H/Pd = 0,455.

santes, le point de Curie θ_2 est seul observable. La dépendance de la susceptibilité avec le champ pour des températures comprises entre θ_1 et θ_2 disparaît au voisinage de H/Pd = 0,44 (nombre des atomes d'hydrogène par rapport à celui des atomes de palladium). Si l'on admet que le couplage ferromagnétique de spin (caractérisé par θ_1) entre les ions Fe se fait par l'intermédiaire des Pd^+, on en conclut que dans l'alliage Pd-Fe 7 % il n'y a plus que 0,44 trous par atome de palladium, alors que le palladium pur en possède 0,65. Cette différence de 0,21 s'explique aisément si l'on admet que chaque atome de fer en solution cède trois électrons au palladium.

Cette interprétation de l'état ionique du fer est pleinement confirmée par le comportement thermomagnétique des quatre alliages Pd-Fe, qui suivent, lorsqu'ils sont hydrogénés à saturation, des lois de Weiss (*fig.* 2)

(tableau I) avec un moment magnétique voisin de 5,9, rapporté au fer seul (moment théorique de l'ion Fe^{+++} : 5,91).

TABLEAU I.

Concentration atomique en Fe (%).	H/Pd calc.	P/Pd exp.	μ_B.	θ_p.	Intervalle de °K validité de la droite.
1.........	0,62	$0,62_9$	5,77	18	90 — 300
3.........	0,56	$0,56_8$	5,90	51	100 — 300
5.........	0,50	$0,50_7$	5,89	92	120 — 300
7.........	0,43	$0,45_5$	5,89	121	180 — 360

Dans la deuxième colonne du tableau on donne les valeurs limites pour H/Pd, calculées en admettant que le fer cède trois électrons au palladium. Les colonnes suivantes donnent les états d'hydrogénation, les moments et les points de Curie paramagnétiques θ_p mesurés. On constate que les θ_p varient linéairement avec la concentration en fer.

Lorsqu'on hydrogène au-delà des valeurs limites H/Pd calculées, on constate que les points de Curie paramagnétiques diminuent (en relation probable avec une dilatation du réseau) alors que le moment magnétique reste inchangé (tableau II).

TABLEAU II.

	PdFe7 %.			PdFe5 %.			PdFe3 %.		
H/Pd...	0,455	0,48	0,53	0,507	0,59	0,67	0,568	0,606	0,648
θ_p.....	121	115	104	92	73	70	51	46	42
μ_B.....	5,89	5,88	5,91	5,89	5,88	5,85	5,90	5,90	5,89

Des mesures préliminaires de moment à saturation ([3]) ont montré que le Pd participe au ferromagnétisme des alliages non hydrogénés. Il faut donc admettre en plus des interactions Fe-Fe et Pd-Pd des interactions Fe-Pd. La mesure des moments à saturation à très basse température, d'alliages non hydrogénés et hydrogénés devrait permettre de préciser le rôle du Pd.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) J. WUCHER, *Colloque National de Magnétisme*, Strasbourg, 8-10 juillet 1957.

(2) J.-P. BURGER et J. WUCHER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2230.

(3) D. GERSTENBERG, *Ann. Physik*, (7), 2, 1958, p. 236.

(Laboratoire Pierre Weiss, Institut de Physique, Strasbourg; Physikalisches Institut der Universität Marburg, Abteilung für Metallphysik.)

MAGNÉTISME. — *Variation en fonction du titre des facteurs g et g' dans les alliages* Fe-Ni. Note (*) de M. **Georges Asch**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Nous avons déterminé par résonance ferromagnétique les facteurs g d'une série d'alliages Fe-Ni afin d'établir la loi de leur variation en fonction du titre.

Dans le diagramme d'équilibre du système Fe-Ni on distingue à température ambiante trois intervalles de compositions : de 0 à 25 % Ni la structure est celle du cube centré (α); de 65 à 100 % Ni la structure est celle du cube à faces centrées (γ); de 25 à 65 % Ni il y a mélange des phases α et γ.

Les alliages étudiés ont été préparés par fusion sous vide, dans un four à induction à partir de fer et de nickel purs. Les aimantations spécifiques, mis à part celles des alliages à 91 et 96 % Ni, ont été déterminées par interpolation à partir des mesures de M. Peschard (1). Les aimantations spécifiques des alliages à 91 et 96 % Ni ont été mesurées par R. Barbier. Pour le calcul de l'aimantation par unité de volume M nous avons utilisé les valeurs de la densité données par Bozorth (2). Les expériences ont été faites à la fréquence de 35 600 Mc/s. Nos méthodes de mesure sont classiques et ont été décrites précédemment (3). L'erreur absolue maximum sur g est inférieure à $\pm$ 0,02. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau.

Composition (% at. Ni).	I (gauss).	g.	Demi-largeur de raie (Oe).
Fer	1720	$2{,}09_0$	445
12,4	1701	$2{,}09_5$	355
25,0	1576	$2{,}10_2$	350
52,5	1221	$2{,}10_4$	130
60,0	1138	$2{,}10_3$	160
75,0	929,3	$2{,}10_8$	110
87,2	723,5	$2{,}13_3$	170
91,0	640,8	$2{,}14_3$	175
96,0	564,2	$2{,}16_2$	245
Nickel J. M. (4)	492,3	$2{,}19_6$	370
» I. G. (4)	492,3	$2{,}15_9$	–

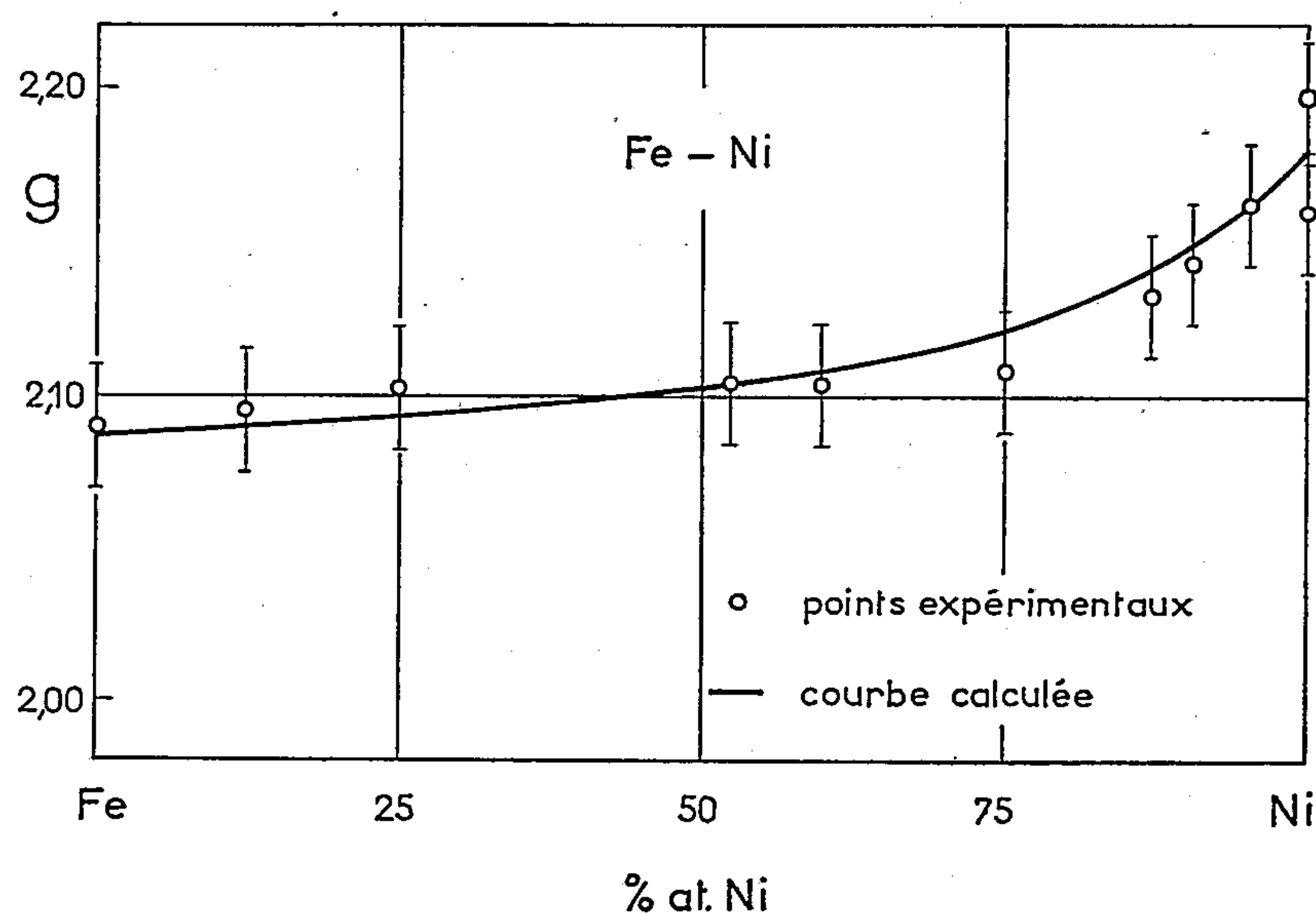
Le facteur g qui est de $2{,}09_0$ pour Fe croît lentement jusqu'à 75 % de Ni, puis plus vite pour atteindre une valeur voisine de 2,18 pour Ni.

Wangsness (5) et Tsuya (6) ont calculé le facteur g d'un alliage ferromagnétique composé de deux porteurs, de moments M_1 et M_2, de facteurs g_1 et g_2 :

$$g=\frac{M_1 x + M_2(1-x)}{\frac{M_1}{g_1}x+\frac{M_2}{g_2}(1-x)}, \tag{1}$$

x étant la concentration atomique du porteur M_1 ; g_1 et g_2 n'ont pas nécessairement dans l'alliage des valeurs égales à celles des constituants à l'état pur. Cette relation a déjà été utilisée par Standley et Reich [7] dans l'étude des alliages Ni-Mn et donne le sens exact de la variation de g en fonction de la composition.

Dans notre cas, l'application de cette formule exige la connaissance de M_1 et M_2, moments à la température ambiante du fer et du nickel dans les alliages. En phase γ le moment du nickel est voisin de 0,60 μ_B et celui du fer voisin de 2,8 μ_B; ces valeurs sont déduites des résultats obtenus par C. G. Shull et M. K. Wilkinson [8] dans leur étude de la phase γ des alliages Fe-Ni par diffraction des neutrons. Dans les alliages en phase α



nous supposerons que le moment du fer est voisin de 2,2 μ_B et que celui du nickel reste égal à 0,60 μ_B.

Afin d'obtenir le meilleur accord possible entre les valeurs expérimentales et celles calculées par la formule (1) nous avons adopté comme facteur g_1 du fer dans l'alliage $g_1 = 2{,}08_5$ alors que l'expérience donne pour le fer pur : $g = 2{,}09_0 \pm 0{,}02$; pour le nickel dans l'alliage nous avons pris $g_2 = 2{,}18_0$ alors que l'expérience donne pour le nickel suivant son origine les valeurs $2{,}15_9 \pm 0{,}02$ et $2{,}19_6 \pm 0{,}02$ [4]. L'écart entre les points expérimentaux et ceux ainsi calculés est toujours inférieur aux erreurs d'expériences (*fig.*).

Les rapports gyromagnétiques des alliages Fe-Ni mesurés par S. J. Barnett et G. S. Kenny [9] et ceux mesurés par G. G. Scott [10] aux aimantations élevées sont en bon accord avec nos résultats car ils satisfont à la relation de Kittel-Van Vleck rigoureuse : $(g-1)\,(g'-1) = 1$ [3].

A partir de la définition donnée par Kittel [11] du facteur magnéto-

mécanique, nous avons établi la loi de variation de g' en fonction du titre atomique x :

$$g' = \frac{M_1 x + M_2(1-x)}{\frac{M_1}{g'_1} x + \frac{M_2}{g'_2}(1-x)}, \tag{2}$$

où g'_1 et g'_2 sont les facteurs magnétomécaniques des deux constituants dans l'alliage. Lorsque dans la relation (2) on porte les valeurs de g'_1 et g'_2 obtenues par A. J. P. Meyer et S. Brown ([12]), ([13]) pour les deux métaux purs, on peut calculer pour chaque composition une valeur de g' qui, aux erreurs expérimentales près, est en bon accord avec les valeurs obtenues par Barnett et Kenny et par Scott.

Nous pouvons donc conclure : les formules (1) et (2) représentent, à la précision des expériences près, la variation observée des facteurs g et g' des alliages Fe-Ni. De cet accord il résulte aussi que les facteurs g et g' du fer et du nickel dans les alliages Fe-Ni ont des valeurs sensiblement égales à celles qu'ils ont dans les métaux purs.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) M. PESCHARD, *Thèse*, Strasbourg, 1925.
(2) R. M. BOZORTH, *Ferromagnetism*, D. V. Nostrand, New-York, 1951, p. 105.
(3) G. ASCH, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 781.
(4) A. J. P. MEYER, G. ASCH et S. BROWN, *Colloque National de Magnétisme*, Strasbourg, 1957, p. 305.
(5) R. K. WANGSNESS, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1085.
(6) N. TSUYA, *Progress Theoret. Physics*, 7, 1952, p. 263.
(7) K. J. STANDLEY et K. H. REICH, *Proc. Phys. Soc.*, B 68, 1955, p. 713.
(8) C. G. SHULL et M. K. WILKINSON, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 304.
(9) S. J. BARNETT et G. S. KENNY, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 723.
(10) G. G. SCOTT, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 561.
(11) C. KITTEL, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 291.
(12) A. J. P. MEYER et S. BROWN, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 161.
(13) A. J. P. MEYER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1294.

(*Laboratoires Pierre Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Stabilisation en fréquence d'un carcinotron de grande puissance.* Note de MM. **Jacques Hervé**, **Jacques Pescia** et **Michel Sauzade**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Position du problème. — 1.1. Le carcinotron était alimenté initialement par une source de tension stabilisée à 1 % environ. Il délivrait alors une onde entretenue sujette à des variations de fréquence de $\pm$ 30 MHz, le spectre des fluctuations importantes semblant ne pas s'étendre au-delà de 100 Hz.

1.2. On sait que la fréquence du carcinotron est fonction de la différence de potentiel ligne-sole ([1]). Le signal de correction devait donc être appliqué à l'une de ces électrodes. La sole a été choisie car son débit (15 mA) est très inférieur à celui de la ligne (350 mA). Mais la sole est portée à une tension de — 6 000 V par rapport à la masse, ce qui empêche de transposer directement le dispositif de Pound ([2]) mettant en œuvre un amplificateur de sortie à courant continu.

1.3. D'après les caractéristiques du carcinotron ([1]), à une variation de tension ligne-sole de 1 V correspond une variation de fréquence d'environ 1 MHz. Pour avoir une plage de réglage suffisante, nous avons choisi d'appliquer sur la sole, par l'intermédiaire d'un organe d'isolement, un signal de correction maximal de 300 V. Le débit sole maximal étant de 15 mA, la puissance nécessaire sera de 5 W. La figure 1 montre le schéma adopté.

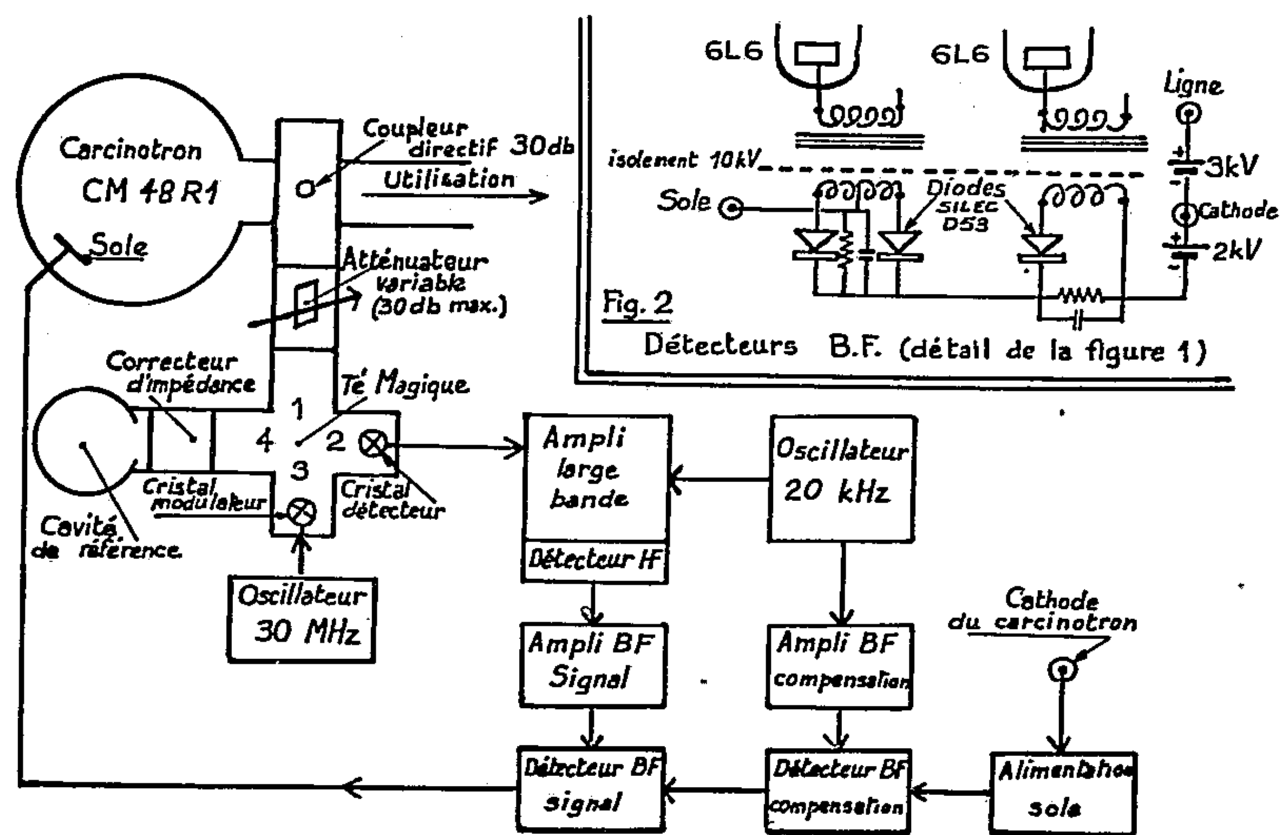


Fig 1. — Schéma d'ensemble

2. Fonctionnement. — On compare la fréquence du carcinotron à celle d'une cavité de référence dans un T magique. Il y a, comme dans le montage de Pound, modulation à 30 MHz ([3]) (branche 3) et détection

de la porteuse 8 000 MHz (branche 2). Au lieu d'une ligne de longueur variable, nous employons un correcteur d'impédance qui permet d'ajuster non seulement la phase, mais aussi le couplage de la cavité. Le signal détecté et recueilli (branche 2) est discriminateur de fréquence; il est appliqué à un amplificateur à large bande, puis modulé en B. F. à 20 kHz. On évite ainsi toute amplification de puissance à 30 MHz (le rayonnement serait gênant).

L'amplificateur B. F. à 20 kHz attaque lui-même un transformateur d'isolement. Seuls le secondaire de ce transformateur et son détecteur à diodes sont portés à la haute tension continue. Le signal détecté obtenu contient une tension continue parasite qui est éliminée par opposition avec une tension fixe; celle-ci est obtenue également à partir de

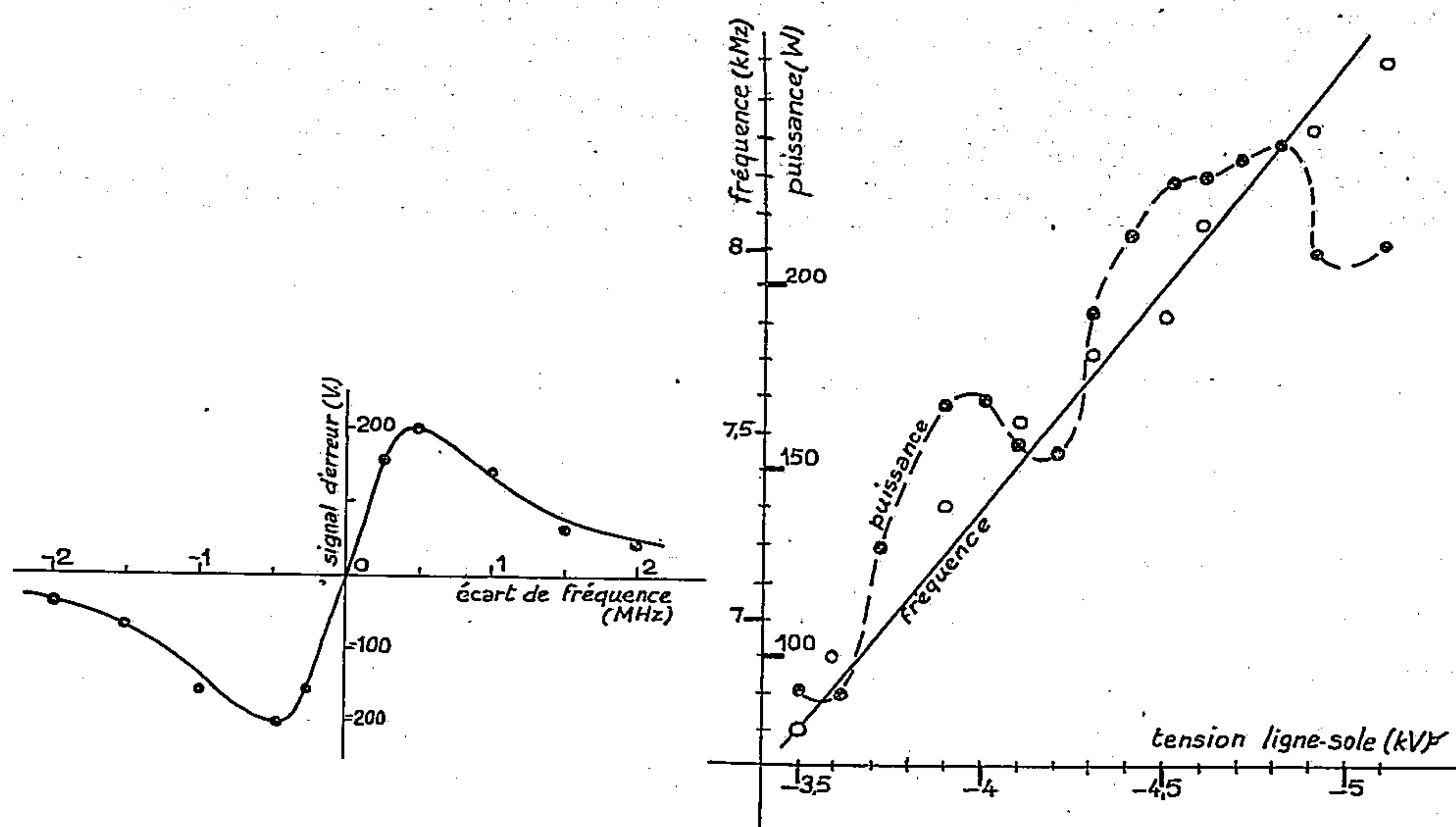


Fig. 3.

l'oscillateur 20 kHz, au moyen d'un autre transformateur d'isolement et d'un redresseur. Ce procédé de compensation présente l'avantage de fournir un équilibre indépendant des variations de tension accidentelles de la source à 20 kHz. Cette méthode très simple de détection nous a donné d'assez bons résultats pour que nous évitions la complication du détecteur de phase.

3. Essais. — 3.1. *En boucle ouverte.* — Le signal recueilli à la sortie de la chaîne de stabilisation fournit la courbe de discrimination (*fig.* 3) qui montre un gain d'environ 400 pour la chaîne de stabilisation.

3.2. *En boucle fermée.* — On place dans le bras d'utilisation du carcinotron (*fig.* 1) un ondemètre « en transmission » suivi d'un cristal détecteur. On module la tension « ligne » du carcinotron à 50 Hz, et l'on relie le cristal à un oscillographe balayé en synchronisme. On a ainsi un critère net de stabilisation : lorsqu'il y a stabilisation, il apparaît un palier qui

remplace le réseau de courbes compliquées observées lorsque la stabilisation décroche.

4. Résultats. — 4.1. Il est possible d'appliquer à la différence de potentiel ligne-sole, une variation au plus égale à 300 V sans décrochage de la stabilisation. Il y a donc correction des excursions de fréquence de grandeur inférieure à ± 150 MHz. Les exigences du paragraphe 1.1 sont largement satisfaites.

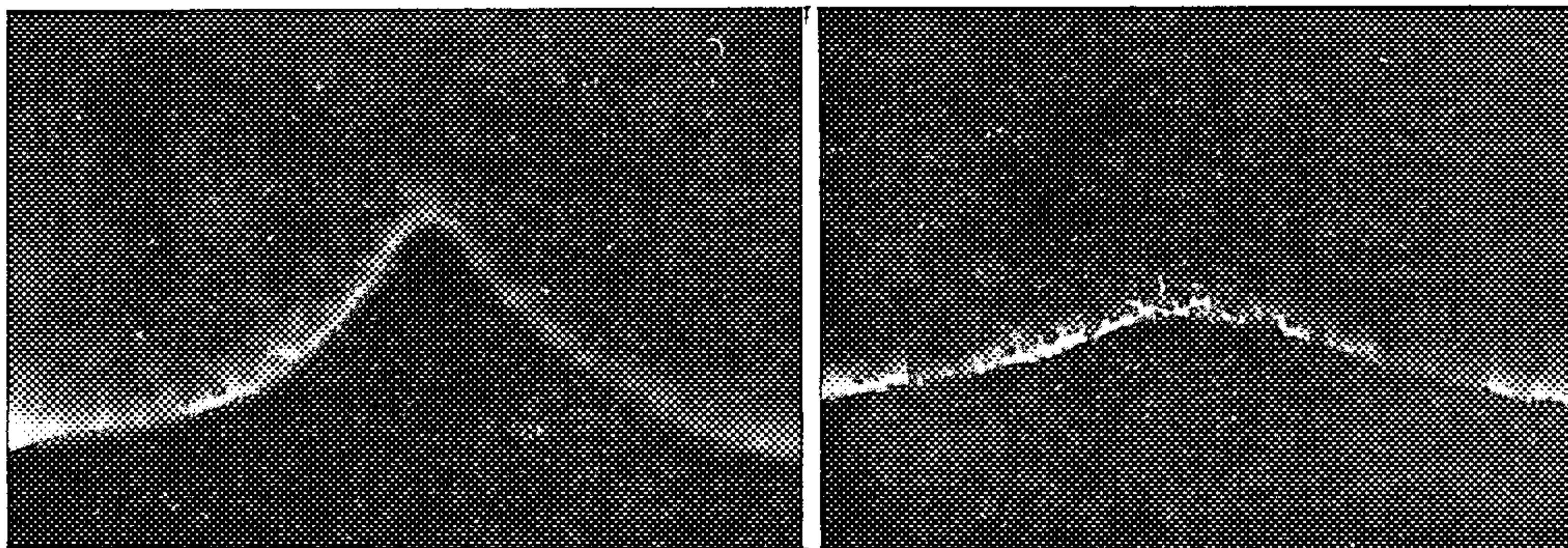


Fig. 4. — Irradiation à faible puissance (1 W) (photographie).
Fig. 5. — Irradiation à forte puissance (10 W) (photographie).
Figure annexe. — Caractéristiques du carcinotron CM 48 R 1.

4.2. On obtient effectivement le facteur de réglage de 400 prévu.

4.3. Enfin il devient possible de moduler profondément le carcinotron en amplitude sans créer de modulation de fréquence parasite. En particulier, on peut appliquer à la tension plaque une variation de ± 100 V, sans faire décrocher la stabilisation.

4.4. Nous utilisons ce carcinotron pour alimenter un spectrographe de résonance électronique. Nous donnons ci-dessous les courbes d'absorption obtenues avec un échantillon de DPPH. La netteté de la résonance à bas champs (*fig.* 4) montre directement la stabilité de la fréquence et la source est en même temps assez puissante pour qu'on puisse saturer facilement le spécimen (*fig.* 5) et entreprendre des études de l'effet Overhauser.

(1) Caractéristiques en annexe.

(2) Montgomery, *Techniques des mesures en micro-ondes*, 1, p. 70, Chiron, Paris.

(3) Le choix d'une modulation à fréquence aussi élevée est motivé par le bruit des cristaux, d'amplitude proportionnelle à l'inverse de la fréquence.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine*
et Laboratoires de recherches de la R.N.U.R., Boulogne-Billancourt, Seine.)

OPTIQUE. — *Durée de vie de l'état excité* 6^3P_1 *de la vapeur de mercure pour les isotopes de masses paires et impaires.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Cojan** et **Michel Thibeau**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La mesure de l'absorption subie par un faisceau de lumière parallèle issu d'une lampe à résonance, par une cuve d'absorption remplie de vapeur de mercure, conduit à la détermination de la durée de vie de l'état excité 6^3P_1 du mercure. On trouve la même valeur $\lambda = 1{,}16.10^{-7}$ s pour tous les isotopes du mercure.

La détermination de la durée de vie τ de l'état excité 6^3P_1 du mercure est rendue délicate par le rôle que joue le phénomène de diffusion multiple dans les méthodes le plus souvent utilisées [1]. La mesure de l'absorption subie par un faisceau de lumière de longueur d'onde $\lambda = 2\,537$ Å ($6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$) à la traversée d'une cuve d'absorption remplie de vapeur de mercure, permet de déterminer τ sans que ce phénomène intervienne directement.

Le rayonnement $\lambda = 2\,537$ Å d'un arc à vapeur de mercure S, énergiquement refroidi, traverse un filtre magnétique hyperfin [2], il vient exciter la résonance d'une lampe R remplie de vapeur de mercure saturante sous la pression p. Le rayonnement émis par R ne contient que les composantes hyperfines transmises par le filtre [3]; on en extrait un faisceau de lumière parallèle dont on mesure l'absorption par une cuve à faces parallèles C de longueur l, remplie de vapeur de mercure naturel sous une pression h.

Pour une composante hyperfine isolée, le coefficient d'absorption est

$$k_\nu = k_0 \varphi(\omega), \qquad \text{avec} \quad k_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\,\frac{\lambda_0^2}{8\pi}\,\frac{g_2}{g_1}\,\frac{N}{\tau} \qquad \text{et} \qquad \omega = 2\,\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2};$$

$\Delta\nu_D$, largeur Döppler à la température ambiante ($1{,}025.10^9\ s^{-1}$);
N, nombre d'atomes de l'isotope considéré par unité de volume;
τ, durée de vie de l'état excité 6^3P_1.

La largeur naturelle de la raie étant très faible devant la largeur Döppler on peut poser, compte tenu des valeurs numériques de $\varphi(\omega)$:

$$k_\nu = k_0 \exp(-\omega^2).$$

Cette approximation conduit cependant à des valeurs du coefficient de transmission, $\exp(-k_\nu l)$ de C, un peu trop fortes pour $k_0 l$ supérieur à 2 lorsque $\nu - \nu_0$ est supérieur à $\Delta\nu_D$.

Lorsque la lampe à résonance fonctionne sous une pression p assez faible pour rendre négligeable l'emprisonnement de la raie de résonance, on peut admettre une répartition spectrale de l'émission proportionnelle à $I_0(\omega) = \exp(-\omega^2)$. L'approximation ainsi réalisée, très bonne pour les petites valeurs de ω, fournit cependant une valeur trop faible pour les grandes valeurs de ce paramètre.

L'absorption de la cuve C recevant un faisceau de lumière parallèle de composition spectrale $I_0(\omega)$ est

$$A(k_0 l) = \frac{\int \{1 - \exp[-k_0 l \exp(-\omega^2)]\} \exp(-\omega^2)\, d\omega}{\int \exp(-\omega^2)\, d\omega}.$$

Cette fonction a été calculée numériquement pour les diverses valeurs de $k_0 l$ [4]. L'absorption $A(k_0 l)$ représente bien la réalité pour les faibles valeurs de $k_0 l$ (avec une légère erreur par excès); pour $k_0 l$ supérieur à 2, les pieds des raies interviennent et l'approximation est moins bonne.

Excitant la résonance dans R par les deux composantes hyperfines ^{200}Hg et ^{202}Hg, nous obtenons la réémission de ces seules composantes.

Nous avons tracé, pour diverses valeurs de la pression p, la courbe donnant l'absorption par la cuve C en fonction de la variable

$$x = \frac{2}{\Delta\nu_D}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\,\frac{\lambda_0^2}{8\pi}\,\frac{6,06.10^{27} \times 13,6 \times 981 \times \mathrm{lh}}{\mathrm{RT}}.$$

Dans ces conditions, compte tenu des abondances relatives des deux isotopes dans le mercure naturel,

$$(k_0 l)_{202} = 0,298 \times 3\frac{x}{\tau} \qquad \text{et} \qquad (k_0 l)_{200} = 0,231 \times 3\frac{x}{\tau}.$$

On constate que pour x constant, l'absorption croît quand p diminue, et que lorsque p est assez petit, l'absorption de la cuve C atteint une valeur limite $B(x)$. On peut alors représenter le profil spectral de chacune des deux composantes hyperfines émises par R par la fonction $I_0(\omega)$ puisque l'emprisonnement de la raie de résonance dans R devient négligeable.

L'absorption de la cuve C se calcule alors théoriquement à partir des considérations précédentes; l'excitation réalisée par S étant du type « raie étroite », les intensités relatives des composantes hyperfines ^{200}Hg et ^{202}Hg émises par R, proportionnelles aux carrés de leurs abondances dans le mercure naturel, sont 0,375 et 0,625. En supposant la même durée de vie τ pour ^{200}Hg et ^{202}Hg, la valeur de l'absorption est

$$A'\left(\frac{x}{\tau}\right) = 0,625\, A\left(0,298 \times 3\frac{x}{\tau}\right) + 0,375\, A\left(0,231 \times 3\frac{x}{\tau}\right).$$

En comparant cette valeur $A'(x/\tau)$ à celle qu'on mesure $B(x)$, on associe à chaque valeur de x, une valeur de τ; les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

x	0,33.	0,67.	1,00.	1,33.	1,67.	2,00.	2,33.	2,66.
$10^7\tau_{(sec)}$	1,17	1,19	1,22	1,25	1,29	1,31	1,34	1,37

L'approximation dans le calcul de $A'(x/\tau)$ étant d'autant meilleure

que x est plus petit, nous retiendrons la valeur limite $\tau = 1{,}16.10^{-7}$ s. L'erreur commise l'est certainement par excès.

Nous répétons ces mêmes expériences avec la composante hyperfine $B_{199c201}$. Désignons par $D[(g_2/g_1)\, d(x/\tau)]$ l'absorption par C d'une composante hyperfine unique correspondant à un isotope d'abondance relative d; celles de ^{204}Hg et ^{199}Hg dans le mercure naturel sont 0,122 et 0,186; les valeurs de g_2/g_1 sont 0,5 et 2; l'absorption mesurée ici est donc $D[0{,}402(x/\tau')]$ en supposant une durée de vie τ' identique pour les états excités de ^{204}Hg et ^{199}Hg. Dans l'expérience précédente, les deux raies ^{200}Hg et ^{202}Hg sont d'intensités voisines; tout se passe comme si l'on avait affaire à un isotope fictif d'abondance relative moyenne, soit 0,264.

On peut donc poser

$$D\left(0{,}792\,\frac{x}{\tau}\right) = B(x).$$

La détermination de τ'/τ s'obtient en comparant les fonctions $D[0{,}402\,(x/\tau')]$ et $D[0{,}792\,(x/\tau)]$ pour diverses valeurs de l'absorption. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

Absorption..........	0,3.	0,4.	0.5.	0,6.	0,7.
$\frac{\tau'}{\tau}$......................	1,01	1,01	1,04	1,05	1,03

A la précision des mesures près, la durée de vie de l'état excité 6^3P_1 des isotopes de masse paire est donc égale à celle des isotopes de masse impaire, contrairement au résultat que fournit la méthode utilisant la dépolarisation magnétique de la raie de résonance (5).

L'ensemble de ces résultats est en bon accord avec les mesures récentes (6) utilisant la résonance paramagnétique de l'état 6^3P_1.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) A.-M. Guiochon, J. E. Blamont et J. Brossel, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 99.

(2) R. Lennuier et J.-L. Cojan, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 670.

(3) Mrozowski, *Bull. Acad. Pol.*, 1930 et 1931.

(4) Mitchell et Zemansky, *Résonance radiation and excited atoms*, Cambridge University Press, 1934, p. 120 et suiv.

(5) R. Lennuier et J.-L. Cojan, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1450.

(6) F. Boution, J.-P. Barrat et J. Brossel, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2250.

SPECTROSCOPIE. — *Phosphorescence de l'azote solide.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Pilon**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les raies dites α et α' (1), émises par l'azote solidifié à 4,2° K après excitation du gaz par une décharge haute fréquence (2 450 MHz), ont été enregistrées grâce à un spectromètre à réseau plan avec un pouvoir de résolution effectif de 10 000. Le dewar sur l'extrémité froide duquel se formait le dépôt, était placé dans l'entrefer du grand électroaimant de Bellevue, afin d'observer l'influence d'un champ magnétique (40 000 gauss) sur cette émission.

En ce qui concerne le groupe de raies α (raie principale à 5 229 Å), provenant de la transition interdite $^2D - {}^4S$ de l'atome d'azote perturbé par une molécule d'azote voisine (2), il est apparu, sur certains enregistrements, une composante faible à 5 256 (sans champ) et 5 262 Å (avec champ), en plus des six composantes couramment observées. Ce résultat pourrait être attribué à la transition $^2D - {}^4S$, associée à la transition entre niveaux de vibration $v' = 1 \rightarrow v'' = 1$ de la molécule N_2 voisine. Cette transition, d'après le schéma des niveaux d'énergie du complexe $N - N_2$ donné dans (1), aurait son centre de gravité à 5 272 Å et n'avait pas été observé dans le cas de l'azote excité par une décharge puis solidifié. Depuis lors, dans le cas de l'azote solide excité par bombardement électronique (3), deux raies très faibles ont été obtenues à 5 249 et 5 260 Å.

Lorsque la phosphorescence a lieu dans le champ magnétique, l'effet le plus net observé est l'affaiblissement de l'émission : les raies α ont leur intensité réduite d'un facteur 50. Mais la largeur de ces raies, de l'ordre de 10 cm^{-1}, ne permet pas l'observation d'un effet Zeeman, ce qui était le but primitif de ces expériences.

En ce qui concerne les raies α' (raie principale à 5 945 Å), interprétées comme étant dues à la transition $^2D - {}^4S$ atomique, associée au passage $v' = 0$, $v'' = 1$ de la molécule du complexe $N - N_2$, cinq composantes sont mentionnées dans (1), tandis qu'ici jusqu'à dix composantes, de 5 932 à 6 017 Å, sont apparues avec et sans champ magnétique; mais cette émission ne restait pas constante, ce qui explique que, par voie photographique, on n'en constate pas toujours l'existence.

Par ailleurs, l'effet du champ magnétique est assez particulier : la raie principale à 5 945 Å est, sinon absente, du moins à peine décelable et, de part et d'autre, se manifeste parfois une structure de rotation : raies équidistantes séparées par 7,6 cm^{-1}, vapeur proche de 7,99 cm^{-1}, observée pour l'effet Raman de l'azote gazeux (4).

Les raies α' sont moins larges que les raies α (largeur à mi-hauteur $\leq$ 3,5 cm^{-1}), mais leur apparition demeure très variable et dépend certainement de la constitution irrégulière du dépôt d'azote solide

contenant les atomes excités. Un éventuel effet Zeeman ne peut donc être observé et interprété avec certitude dans les conditions actuelles.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) M. Peyron, E. M. Höre, H. W. Brown et H. P. Broïda, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1304.

(2) C. M. Herzfeld, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1239.

(3) E. M. Höre, *J. Mol. Spectroscopy*, 3, 1959, p. 425.

(4) G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules*.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la dispersion angulaire des faisceaux de particules passant à travers les émulsions nucléaires.* Note (*) de Mlle **Brigitte Chemel** et M. **Tsai-Chü**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La mesure de la dispersion angulaire d'un faisceau de protons de 6 GeV et d'un faisceau de mésons π de 300 MeV nous permet de déterminer le vecteur de déformation et la constante de la diffusion multiple. La dernière tend vers une limite supérieure pour les particules de grande vitesse.

1. Nous avons mesuré les directions angulaires des trajectoires produites par un faisceau de protons ayant une énergie de 6,25 GeV et par un faisceau de mésons π de 300 MeV traversant respectivement deux paquets d'émulsions G_5. Le faisceau de protons a une densité moyenne de $9,1.10^5$ traces/cm^2 et ne fait qu'un angle de dispersion, dans les zones étudiées, de l'ordre de 10 minutes. Les mesures ont été effectuées au moyen d'un goniomètre de précision qui nous permet de déterminer un angle jusqu'à 1/10e de minute.

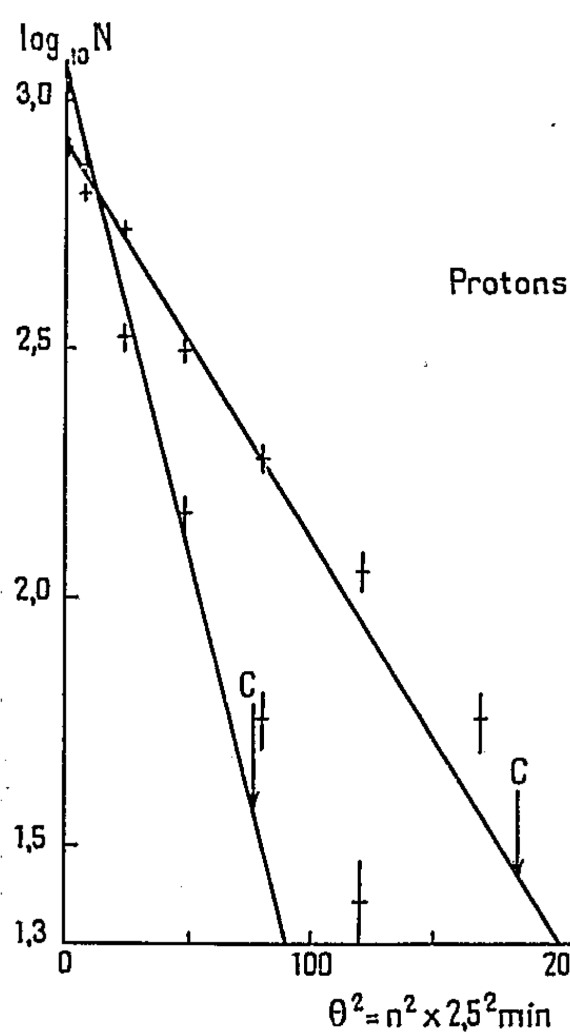


Fig. 1.

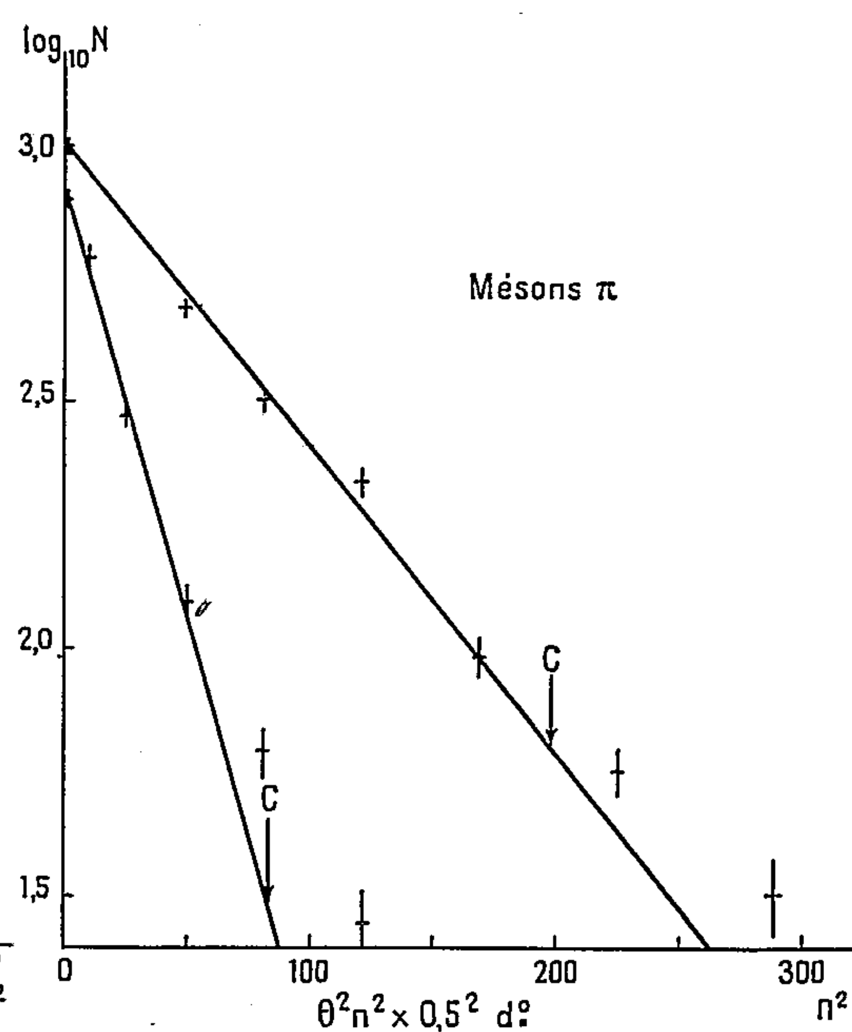


Fig. 2.

Nous avons repéré les traces de protons dans une feuille d'émulsion située au milieu du paquet. Les traces considérées dans cette feuille se trouvaient en deux bandes différentes, chaque bande étant perpendiculaire à la direction du faisceau : la première était à 1 cm de l'entrée du faisceau dans le paquet et la deuxième 6 cm plus loin. Dans un champ de microscope de 12,8 μ de diamètre, nous avons pris toutes les traces au minimum d'ionisation observée à moins de 110 μ de la surface de l'air (couche *a*) ou à moins d'une même distance de celle du verre (couche *b*).

Le faisceau de mésons π a une densité de $2{,}9.10^4$ traces/cm² et un angle de dispersion de 2° environ. Ont été mesurées les directions angulaires de 2 000 et 4 000 traces réparties dans toute la profondeur de l'émulsion en deux bandes situées à 1,5 et 5,5 cm respectivement de l'entrée du faisceau et perpendiculaires à la direction de ce faisceau.

2. 2 400 angles des traces de protons ont été mesurées dans la bande près du bord et 3 000 angles dans l'autre. Dans chaque bande la moitié des traces est située dans la couche *a*.

Le nombre d'événements en fonction de l'angle montre une distribution gaussienne autour d'un maximum représentant la direction moyenne du faisceau. Il y a un décalage de 6,1′ entre les directions du faisceau respectivement dans les couches *a* et *b* de la bande située à 1 cm du bord. Nous pouvons en déduire le vecteur de déformation perpendiculaire au faisceau d'après la formule [1]

$$(1) \qquad K_2 \sin\alpha_2 = \frac{6{,}1 \times \pi \times 625^2}{2 \times 60 \times 180 \times 525 \times 0{,}04689} = 14\ \mu,$$

où 625 μ est l'épaisseur de l'émulsion, 525 μ la distance moyenne entre les milieux des deux couches de l'émulsion considérées et 0,04689 la tangente de l'angle d'inclinaison du faisceau. Par contre, la déformation plus loin du bord est négligeable.

3. Les bruits de fond [2] et la déformation de l'émulsion rendent la mesure des petites flèches de la diffusion multiple imprécise ou même impossible. La méthode basée sur la dispersion angulaire du faisceau est libérée de tous ces inconvénients. Le nombre d'événements (N_1) de la première bande est exprimé en fonction de l'angle (θ_1) par

$$N_1 = A_1 e^{-\frac{\theta_1^2}{\sigma_1^2}},$$

avec

$$(2) \qquad \overline{\theta}_1 = \frac{\sigma_1}{\sqrt{\pi}} = \frac{K t_1^{\frac{1}{2}}}{p\nu},$$

en supposant que l'angle moyen $\overline{\theta}_1$ provient de la diffusion multiple des particules traversant une épaisseur d'émulsion t_1, K étant la constante pour les angles tangentiels aux trajectoires, $p\nu$ le produit de la quantité de mouvement et de la vitesse des particules. La distribution des particules arrivant dans la deuxième bande après avoir traversé une autre épaisseur t_2 est

$$N_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} A_1 e^{-\frac{\theta_1^2}{\sigma_1^2}} e^{-\frac{(\theta_2-\theta_1)^2}{\sigma_2^2}} d\theta_1 = A_2 e^{-\frac{\theta_2^2}{\sigma_1^2+\sigma_2^2}}$$

et

$$(3) \qquad \overline{\theta}_2 = \frac{\sqrt{\sigma_1^2+\sigma_2^2}}{\sqrt{\pi}} = \frac{K(t_1+t_2)^{\frac{1}{2}}}{p\nu}.$$

En éliminant t_1 entre (2) et (3), on obtient

$$\sqrt{\overline{\theta}_2^2 - \overline{\theta}_1^2} = \frac{\sigma_2}{\sqrt{\pi}} = \frac{K t_2^{\frac{1}{2}}}{p v}.$$

Étant donné qu'il peut y avoir un décalage de la direction moyenne du faisceau entre les différents groupes de traces, nous avons déterminé la direction moyenne de chaque groupe et, à partir de celle-ci prise comme origine, nous avons classé les traces en intervalle. Les courbes (*fig.* 1 et 2) portant $\log_{10} N$ et θ^2 indiquent les distributions gaussiennes jusqu'aux derniers points près de la coupure. La coupure des grands angles est effectuée à $4/\sqrt{3/2}$ fois la valeur moyenne gaussienne. Il y a 5 et 12 % des traces de grands angles éliminées pour les protons et 5 et 2 % pour les mésons π. La plupart de ces traces proviennent des particules produites dans l'émulsion. En corrigeant l'écart entre les nombres expérimental et théorique des traces de grand angle peu avant la coupure (*fig.* 1 et 2) nous avons $\overline{\theta}'_1 = 6,59 \pm 0,11$, $\overline{\theta}'_2 = 10,18 \pm 0,16$ mn et $K = 37,2 \pm 1,1$ pour les protons et $\overline{\theta}'_1 = 1,373 \pm 0,025$, $\overline{\theta}'_2 = 2,334 \pm 0^o,030$ et $K = 37,1 \pm 0,8$ pour les mésons π. L'angle maximal de la diffusion coulombienne pour les particules de grande énergie étant limité par la dimension finie des noyaux diffusants, la constante K tend vers la valeur [3], [4] : $31,2 \times \sqrt{3/2} \times 1,02$ ou 39 pour ces particules mesurées en grandes cellules. Le présent résultat est en accord avec cette valeur théorique.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) TSAI-CHÜ, *Nuovo Cimento*, 5, 1957, p. 1128.
(2) B. DEPAUX et TSAI-CHÜ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 404.
(3) B. ROSSI et K. GREISEN, *Rev. Mod. Phys.*, 13, 1941, p. 241.
(4) L. VOYVODIC et E. PICKUP, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 91.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la diffusion élastique des pions négatifs de 745 MeV/c sur l'hydrogène.* Note (*) de MM. **Jean-Marc Gaillard**, **Pierre Lehmann**, **Antoine Lévêque**, **João Meyer**, **Daniel Revel** et **Jean Sacton**, présentée par M. Francis Perrin.

La section efficace différentielle π^--p a été mesurée sur la seconde résonance (pions de 745 MeV/c). La section efficace totale élastique est de 20 ± 3 mb.

La section efficace totale π^--p mesurée entre 0,5 et 1,2 BeV/c présente un maximum prononcé autour de 745 MeV/c ([1]). Il est possible que ce maximum soit dû à une résonance de l'interaction pion-nucléon dans l'état de spin isotopique $T = 1/2$. Par ailleurs, certains auteurs ([2]) supposent que l'interaction du pion incident avec un pion du nuage du nucléon dans l'état de spin isotopique $T = 1$ du système des pions pourrait rendre compte de l'existence d'un maximum. L'analyse phénoménologique des résultats expérimentaux de la photoproduction a été faite par Peierls ([3]). Elle conduit aux conclusions suivantes :

— La résonance π^--p se manifesterait uniquement dans la photoproduction simple ce qui correspondrait dans le cas de la diffusion à une résonance dans la diffusion élastique.

— L'état résonnant serait $D^{3/2}$. Ce résultat est obtenu en mesurant la polarisation du proton de recul.

Des distributions angulaires des événements élastiques π^--nucléon ont été mesurées par Walker et coll. ([4]) avec une mauvaise définition en énergie. Ces résultats n'ont pas permis d'arriver à une conclusion sur la nature de la résonance.

La présente Note donne les premiers résultats obtenus par dépouillement de 7 500 photographies prises au sommet de la résonance avec des pions négatifs d'impulsion 745 MeV/c dans notre chambre à hydrogène liquide de 20 cm.

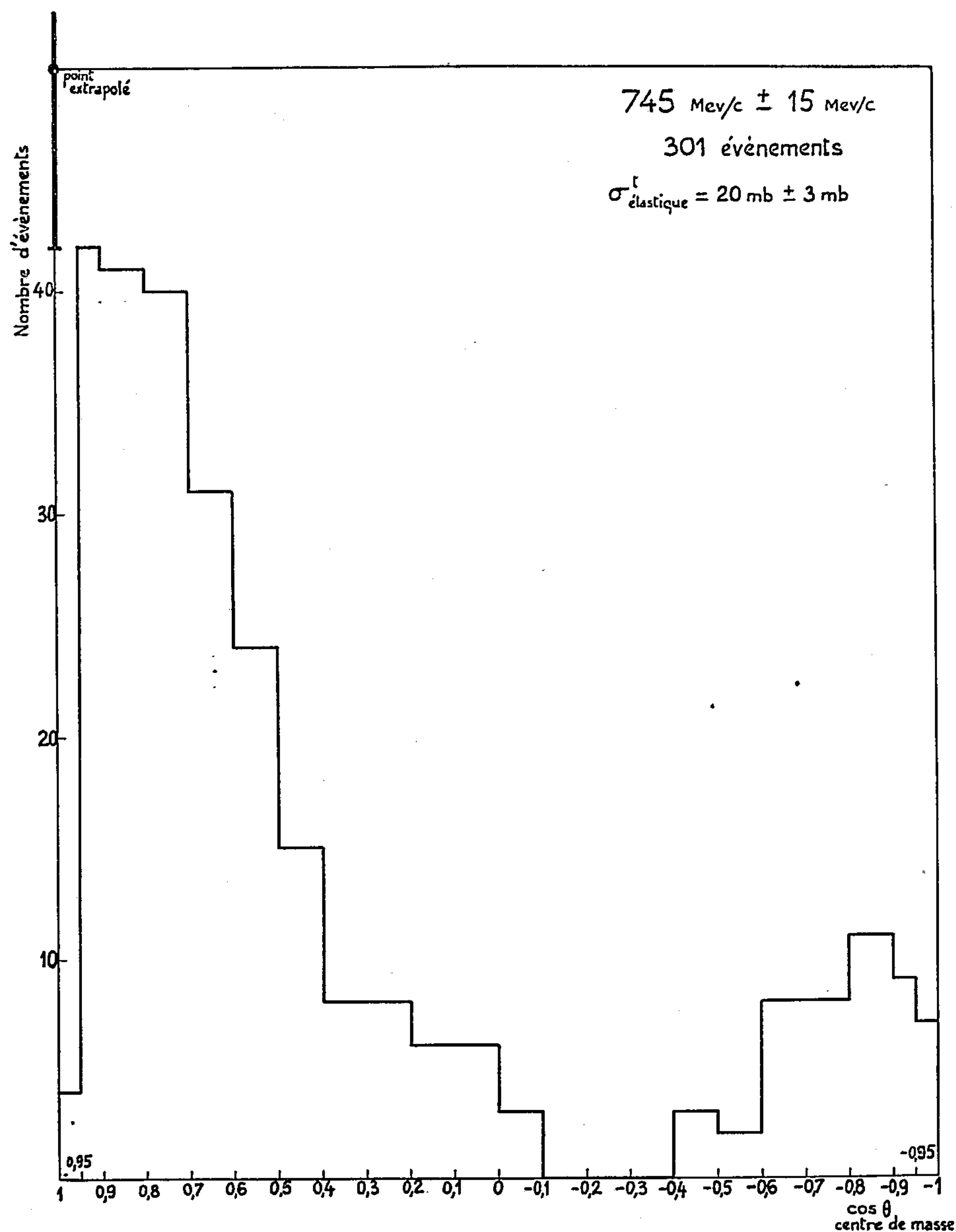
Le faisceau de pions négatifs utilisé provient d'une cible épaisse de carbone située dans la section droite n° 3 du synchrotron *Saturne*. Le faisceau comporte un quadrupole et un aimant en C. Devant la chambre, se trouve placé un collimateur en plomb de 60 cm de longueur percé d'un canal de 5 cm de diamètre. Le calcul donne une dispersion en impulsion de ± 1,6 % avant entrée des particules dans la chambre.

Les deux vues correspondant à chaque événement ont été relevées sur une table de projection. Les coordonnées correspondantes ont été reportées sur bandes perforées. Un programme que nous avons mis au point permet d'effectuer les calculs de reconstruction de l'événement sur le calculateur Mercury de Saclay.

Pour sélectionner les événements élastiques, les critères suivants ont été utilisés :

— Contrôle de la précision des pointés sur les marques fiduciaires et sur les points servant à déterminer les trois traces de l'événement.

— Critère établissant que la particule incidente passe par la fenêtre mince d'entrée et fait un angle faible avec la direction moyenne du faisceau.



— Limitation du volume utile de la chambre afin d'éliminer les biais expérimentaux.

— Contrôle de l'élasticité de l'événement par la coplanarité des trois traces et par la compatibilité des valeurs des angles que font les traces sortantes avec la trace incidente.

Après application de ces différents critères 301 événements ont été

conservés. Ces événements sont portés sur la distribution angulaire de la figure 1. Nous avons vérifié par une seconde inspection d'une partie des clichés que jusqu'à $\cos\theta_{c.m.} = 0{,}95$, c'est-à-dire jusqu'à l'angle minimal de 10° dans le système du laboratoire, on ne perd pratiquement pas d'événements.

L'impulsion du faisceau a été déterminée par deux méthodes différentes :

— Le faisceau étudié par la méthode du fil chaud correspondait à l'entrée de la chambre à une impulsion moyenne de 755 MeV/c. En tenant compte de l'absorption des π^- dans la fenêtre d'entrée et dans la chambre on trouve 745 MeV/c pour l'impulsion des pions dans la chambre.

— Une double diffusion dans laquelle un des protons s'arrêtait dans la chambre nous a permis de calculer l'impulsion de la particule incidente dans la première diffusion. On a trouvé pour cet événement particulier une impulsion de 737 MeV/c ± 2,5 %.

La section efficace a été normalisée à l'aide d'un calcul utilisant les relations de dispersion pour déterminer la partie réelle de l'amplitude de diffusion vers l'avant. Ce calcul a été effectué par MM. Bros, Omnes et Stora et conduit à une valeur de 6 mb/srad ±0,5 mb/srad. Nous avons pu, à l'aide de cette normalisation, calculer la section efficace totale élastique en extrapolant comme indiqué sur la figure 1 :

$$\sigma_{\text{tot}}^{\text{él}} = 20 \pm 3 \text{ mb}.$$

Une interprétation théorique des résultats est en cours; elle pourra être poursuivie efficacement lorsque nous connaîtrons les distributions des pions diffusés élastiquement dans les creux situés de part et d'autre du maximum. Pour compléter cette analyse, il faut ensuite mesurer les différentes sections efficaces inélastiques de production des pions aux mêmes énergies et la section efficace différentielle de diffusion élastique π^+-p à l'énergie correspondant au maximum de la section efficace de diffusion π^--p. Ces expériences sont en cours.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) Rapport de B. PONTECORVO à la *Conférence sur la Physique de haute énergie*, Kiev, 1959. Ces mesures ont été effectuées en particulier par Detœuf, Falk-Vairant, Valladas, Van Rossum, à Saclay.

(2) G. TAKEDA, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 440; F. J. DYSON, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1037; L. S. RODBERG, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 58.

(3) R. F. PEIERLS, *Phys. Rev. Letters*, 1, 1958, p. 174.

(4) WALKER et coll., *Phys. Rev. Letters*, 2, 1959, p. 121.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la désintégration du* ^{81m}Se. Note de MM. **Christian Ythier**, **Jean de Beauregard**, **Pierre Paris** et **Georges Ambrosino**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Pour étudier la désintégration du ^{81m}Se, nous avons formé cet isotope par la réaction Br (n, p) Se, réalisée avec les neutrons de 14 MeV de la réaction T (d, n). Le brome était irradié sous forme de bromure de sodium solide ou d'acide bromhydrique concentré. Le sélénium était extrait, en présence d'entraîneur (2 mg), par l'acétate d'amyle en milieu bromhydrique d'après un procédé proposé par Bock ([1]), réextrait par l'eau, puis précipité en milieu chlorhydrique par l'hydrazine ([2]).

Le spectre γ du sélénium ainsi formé a été étudié à l'aide d'un cristal de NaI(Tl) de $2,5 \times 3,8$ cm et d'un sélecteur d'amplitude à 100 canaux. La source était placée sur le cristal. Après décroissance du ^{79m}Se (3,91 mn) et du ^{81}Se (18,2 mn) directement formé, la fraction sélénium ne contient pas d'autres activités que le ^{81m}Se. Le spectre de scintillation montre un pic intense de 101 ± 3 keV dû à la transition isomérique ([3]) et un pic beaucoup plus faible de 285 ± 9 keV. Il y a une indication de la présence d'autres gammas, d'intensité plus faible encore. Les intensités relatives des gammas de 101 et de 285 keV sont de l'ordre de 100 et 15 ± 5. Le rayonnement γ, comme le rayonnement β mesuré à l'aide d'un compteur à fenêtre mince, décroît avec une période de 61 ± 2 mn. La présence d'un gamma de 0,28 MeV dans la désintégration du ^{81m}Se n'avait pas été rapportée jusqu'ici ([4]).

Un gamma de 278 keV a été trouvé dans le ^{81}Br par la méthode d'excitation coulombienne par Wolicki et coll. ([5]). Un gamma de 0,27 MeV a été observé dans la réaction ^{80}Se (p, γ) par Goodman et Schardt ([6]) et dans la réaction Br (γ, γ') par Duffield et Vegors ([7]) et attribué à la désexcitation d'un niveau métastable de période 36,7 μs ([7]). Les premiers auteurs, interprétant les résultats obtenus par la méthode de sommation, suggèrent l'existence de deux gammas d'énergie voisine de 275 keV et en coïncidence, et d'un niveau de 550 keV auquel est attribuée la période de 36,7 μs. L'ensemble de ces expériences sur les niveaux excités du ^{81}Br semble indiquer que le spin et la parité de ces niveaux sont 5/2 — (0,278 MeV) et 9/2 + (0,55 MeV) ([4]).

Il paraît douteux qu'une transition β à partir du niveau fondamental du ^{81}Se (1/2 —) se fasse directement vers le niveau de 278 keV (5/2 —). Il semble exclu qu'une transition se fasse directement du niveau fondamental vers un niveau de 0,55 MeV (9/2 +).

(1) R. Bock, H. Kusche et E. Bock, *Z. anal. Chem.*, 138, 1953, p. 167.
(2) C. Ythier et G. Herrmann, *Z. Elektrochem.*, 58, 1954, p. 630.
(3) W. C. Rutledge, J. M. Cork et S. B. Burson, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 775.
(4) *Nuclear Data Sheets*, 1959, National Bureau of Standards, Washington, D. C.
(5) E. A. Wolicki, L. W. Fagg et E. H. Geer, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1265 A; 105, 1957, p. 238.
(6) A. Goodman et A. W. Schardt, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 4, nº 1, VA 2, p. 56.
(7) R. B. Duffield, S. H. Vegors Jr., *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1958.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réaction d'échange non isotopique en phase hétérogène : étude cinétique de l'échange du sodium de constitution du bleu d'outremer avec l'ion* Ag^+ *en solution alcoolique.* Note (*) de M. **Hervé Goenvec**, transmise par M. Francis Perrin.

On étudie la cinétique de la réaction d'échange entre le sodium du bleu d'outremer et l'ion Ag^+ sous forme de nitrate d'argent en solution dans l'éthanol et l'on compare les résultats avec ceux obtenus pour la même réaction en solution aqueuse; on montre des différences très nettes dans les énergies d'activation en fonction du solvant utilisé.

Introduction. — La cinétique de l'échange entre le sodium du bleu d'outremer et de nombreux cations en solution aqueuse a déjà été étudiée [1], [2].

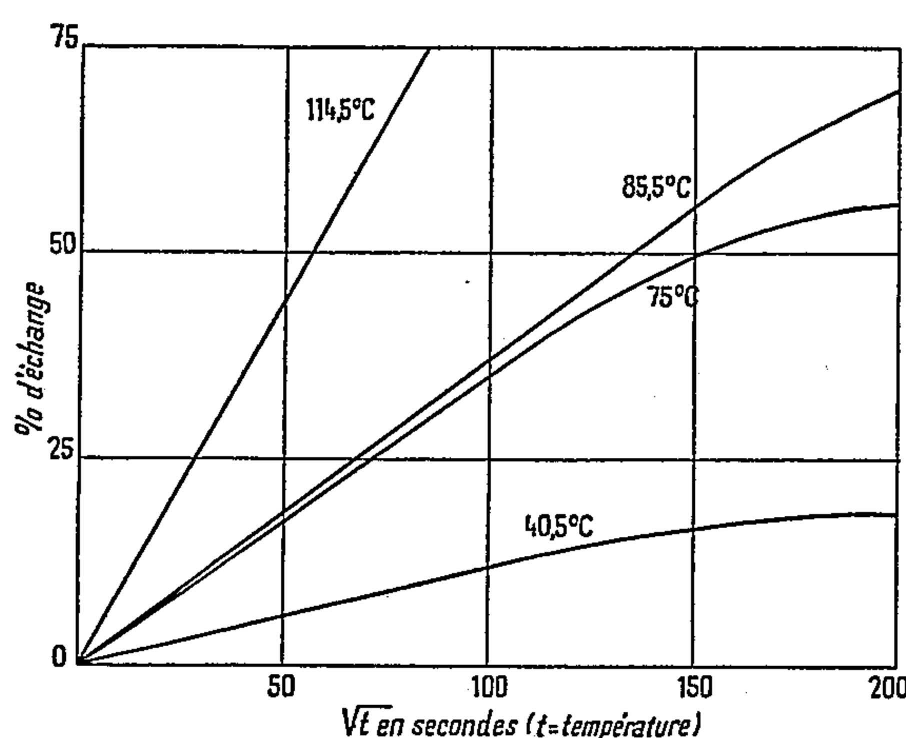
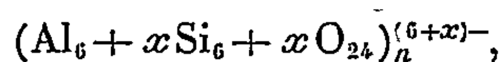


Fig. 1.

Raitt et Barrer [1] ont montré que les ions qui s'échangent facilement sont Na^+, K^+, Li^+, Ag^+, Tl^+, Pb^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2} et ceux qui s'échangent difficilement sont Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2}, Mg^{+2}, NH_4^+, Rb^+, Cs^+.

May [2] a continué la recherche en étudiant des échanges de cations qui n'avaient pas encore été signalés : Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}.

La formule générale des outremers est



$$(Al_6 + x Si_6 + x O_{24})_n^{(6+x)-},$$

x peut être positif ou négatif, la charge anionique peut être neutralisée par des ions sodium Na^+.

Les cristaux d'outremer ne contiennent pas d'eau normalement et Raitt et Barrer ont montré que l'échange ionique pouvait avoir lieu dans divers solvants organiques.

Méthodes et techniques. — L'outremer utilisé est un produit synthétique dont la teneur en sodium est de 14,7 %, il est purifié par extraction à

l'eau, au reflux, à l'ébullition, puis séché à 200° C pour volatiliser le soufre libre.

La solution alcoolique de nitrate d'argent est utilisée à la concentration 0,05 M et est mélangée avec l'outremer dans des proportions telles qu'il y ait égalité des molalités de cations échangeables. Le mélange réactionnel est dégazé sous vide dans une ampoule de verre, qui est scellée et placée dans un thermostat. L'échange est étudié en fonction du temps pour une température donnée.

L'avancement de la réaction d'échanges est mesuré par la technique des traceurs pour l'ion sodium : avant de procéder à la réaction d'échange le bleu d'outremer est irradié dans un flux de neutrons de réacteur nucléaire;

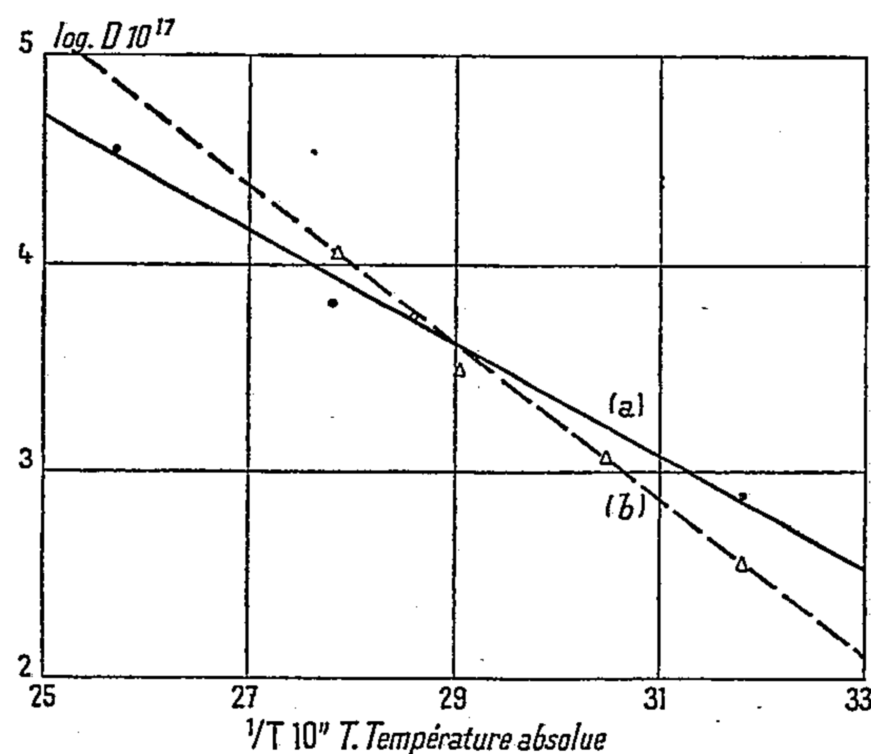


Fig. 1.

il y a activation du sodium de l'outremer par formation de l'isotope radioactif ^{24}Na, c'est la seule activité importante de plusieurs heures de période qui est induite dans le bleu d'outremer et l'irradiation ne modifie pas la structure et n'altère pas la solidité des liaisons dans la maille de silicoaluminate. Après échange on mesure la radioactivité de la solution, et par comparaison avec l'activité d'un étalon de sodium on peut connaître la quantité de sodium dans la solution. Pour le dosage de l'ion argent, nous utilisons la méthode chimique volumétrique classique.

Cinétique. — La réaction d'échange a été étudiée à quatre températures différentes : 40,5, 75, 85,5 et 114,5° C, et il semble que la vitesse de réaction dépende d'un processus de diffusion dans les cristaux comme pour la réaction en phase aqueuse (*fig.* 1).

Nous utilisons la formule suivante pour calculer le coefficient de diffusion D :

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{2A}{V}\sqrt{\frac{D_t}{\pi}},$$

Q_t, échange au temps t;
Q_∞, échange au temps infini;

A, surface des cristaux d'outremer utilisé;
V, volume des cristaux d'outremer utilisé;
D, coefficient de diffusion

et l'énergie d'activation peut se calculer en partant de la formule d'Arrhénius :

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

E, énergie d'activation;
R, constante des gaz;
T, température absolue.

Les valeurs obtenues pour D sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Température (°C).	10^{14} D (cm²/s).	Température (°C).	10^{14} D (cm²/s).
40,5	0,7629	85,5	6,519
75	5,530	114,5	34,171

L'énergie d'activation est de 12 540 cal par ion gramme d'argent et représente la pente de la courbe *a* de la figure 2; alors qu'elle est de 17 700 cal pour la réaction entre le sodium de l'outremer et l'ion Ag^+ en solution aqueuse (courbe *b*, *fig.* 2).

D_0 a pour valeur $3\,630.10^{-9}$ et la formule d'Arrhénius peut s'écrire

$$D = 3\,630.10^{-9}\, e^{-\frac{12\,540}{RT}}.$$

Conclusion. — L'énergie d'activation pour la réaction d'échange entre le sodium de l'outremer et l'ion Ag^+ sous forme de nitrate d'argent en solution dans l'éthanol est plus faible que pour la même réaction avec l'eau comme solvant, mais au-dessus de 71° (*fig.* 2) le coefficient de diffusion devient plus élevé et la réaction est plus rapide.

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) R. M. BARRER et J. S. RAITT, *J. Chem. Soc.*, 1954, part 4, p. 4641 à 4651.

(2) S. MAY, *Quelques nouvelles applications des radioéléments en France. IV. Étude cinétique d'échange d'ion dans l'outremer*, publication à la Conférence de Genève, 1958, A-Conf. 15-P-1231.

ÉLECTROLYSE. — *Sur la dissociation électrolytique.*
Note de M. **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une précédente Note, nous avons tenté de retrouver par le calcul la valeur de l'ionisation de l'eau. Nous reprenons cette tentative dans le cas des solutions aqueuses d'électrolytes en suivant encore la méthode indiquée pour les semi-conducteurs solides. La comparaison avec l'expérience semble confirmer que l'orientation du solvant par le champ électrique des ions suffit à interpréter l'essentiel des faits.

Nous avons appelé W l'énergie utilisable d'ionisation d'un atome du solide (travail électrique d'éloignement de l'électron). L'ionisation cause :

a. une augmentation d'entropie égale à l'entropie d'un gaz électronique occupant tout le volume solide (où les électrons peuvent se déplacer librement, s'ils ont l'énergie requise), augmentée de l'entropie de mélange des atomes ionisés et neutres, ce qui implique que les atomes ionisés n'ont pas, avec le reste de la matière, des interactions différentes de celles des atomes neutres au point de vue de l'entropie créée;

b. une augmentation d'énergie interne $U = W + 3/2\,RT$ par mole, puisque $3/2\,RT$ est l'énergie calorifique des électrons, celle des atomes étant vraisemblablement indépendante de leur état d'ionisation.

Dans le domaine des liquides, le cas le plus voisin est celui d'un acide émettant des protons. Ceux-ci ne peuvent pas circuler dans tout le volume du liquide, à cause des champs électriques nucléaires répulsifs; mais on peut en tenir compte en réduisant le volume par un facteur convenable, de l'ordre de 4 pour l'eau, et l'incertitude a peu d'importance puisqu'elle porte sur un terme logarithmique. L'entropie molaire de protons à 25° C est alors de 18,2 cal/deg à la concentration de 1 mole/l.

Si le reste de la molécule dissociée (ion négatif) avait les mêmes interactions avec le reste du liquide que la molécule neutre, l'augmentation d'entropie résultant de la dissociation serait simplement une entropie de mélange comme chez le solide.

Si C est la concentration des molécules dissociables, C_- celle des ions négatifs, l'entropie de mélange est, par mole d'ions négatifs, $R[\mathrm{Log}(C/C_-)+1]$. L'augmentation d'entropie liée à l'apparition des ions serait donc

$$18,2 - R\,\mathrm{Log}\,C_+ + R\,\mathrm{Log}\frac{C}{C_-} + R = 20,2 - R\,\mathrm{Log}\,K,$$

K étant la constante d'ionisation.

Cette valeur de l'entropie donne pour K des valeurs entièrement erronées : ainsi, pour les acides acétique et formique, la chaleur d'ionisation U à 25° C étant nulle, on obtiendrait en écrivant $U - TS = 0$, $\mathrm{Log}\,K = 10,1$ ou $\log K = 4,3$ tandis qu'en réalité $\log K = -3,8$ pour HCO_2H et $-4,8$ pour CH_3CO_2H. Il y a donc un écart énorme, de l'ordre de 10^8 à 10^9, qui se retrouve pour les autres acides et l'eau. On doit donc conclure à

une très forte diminution d'entropie due à l'action des ions sur le solvant, qui est le signe distinctif des semi-conducteurs liquides. Ce phénomène est connu en fait sous le vocable d' « hydratation », ce terme n'ayant d'ailleurs pas de sens précis. Nous avons proposé d'expliquer la diminution d'entropie par la seule action orientante du champ électrique. Dans cette hypothèse, on doit ajouter le terme dU_c/dT, avec

$$U_c = \frac{\mathcal{N} e^2}{\varepsilon}\left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}\right),$$

r' et r'' étant les rayons des ions. Les déterminations modernes donnent $[d(1/\varepsilon)]/dT = 6.10^{-5}$, en prenant r' et r'' de l'ordre de 1 Å, il vient $-40{,}2$ cal/deg (1). La constante d'équilibre sera donnée par

$$\operatorname{Log} K = -\frac{U}{RT} + \frac{20{,}2}{R} - \frac{40{,}2}{R} = -\frac{U}{RT} - 10.$$

Voici quelques valeurs de log K :

	H_2O.	CH_3CO_2H.	HCO_2H.	PO_4H_3.	CH_2ClCO_2H.	BO_3H_3.	NH_4OH.
$\log K_{calc}$	14,2	4,3	4,3	3,1	3,4	6,9	4,9 (*)
$\log K_{mes}$	15,9 (**)	4,8	3,8	2,1	2,9	9,2	4,7

(*) En admettant la même entropie pour H^+ et OH^-.

(**) Pour l'eau, notre définition de K diffère de la définition usuelle.

La concordance est loin d'être parfaite, mais l'écart systématique a disparu.

Notre hypothèse peut être fortifiée par l'étude de la chaleur de dissociation. Nous avons vu que l'énergie utilisable d'ionisation W ne peut pas être représentée par une expression de la forme $e^2/\varepsilon r_0$ comme dans les semi-conducteurs solides, et qu'il s'y ajoute un terme fixe U_0. Comme l'énergie électrostatique affectant le solvant et due au moment dipolaire de la molécule neutre est généralement négligeable, $W = U_0 + U_c$.

U_0 est très difficile à calculer; on peut seulement inférer qu'il doit être grand quand la liaison ionisée est partiellement polaire, faible ou nul (peut-être même négatif) quand elle est fortement polaire (cas des halogénures alcalins). La grandeur facile à mesurer est l'augmentation U d'énergie interne ou chaleur de dissociation changée de signe :

$$U = U_0 + U_c - T\frac{dU_c}{dT} + \int_0^T (C_i - C_m)\, dT,$$

C_i et C_m étant les capacités calorifiques des ions et de la molécule. Ce dernier terme est peu important ($\sim$ RT, tandis que $U_c \sim 10\,000$ cal). U est donc voisin de

$$U_0 + U_c - T\frac{dU_c}{dT} = U_0 + U_c\left(1 + \frac{T}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dT}\right).$$

La parenthèse vaut $-0{,}4$; il en résulte $U < 0$ quand U_0 est faible (liaison fortement polaire, électrolytes forts), $U > 0$ quand U_0 est grand

(liaison semi-polaire, eau, acides faibles). La dissociation dégage effectivement de la chaleur pour les acides suffisamment forts comme PO_4H_3 ou CH_2ClCO_2H, en absorbe pour H_2O et BO_3H_3, ne donne pas d'effet thermique pour les électrolytes moyens comme HCO_2H, CH_3CO_2H, NH_4OH.

Tout ceci est qualitatif; on peut faire une critique plus précise en considérant dU/dT : U_0 disparaît et $C_i - C_m$, de l'ordre de R, est négligeable. Il reste

$$\frac{dU}{dT} = -T\frac{d^2U_c}{dT^2} = -T\mathcal{N}e^2\left(\frac{1}{r'}+\frac{1}{r''}\right)\frac{d^2\frac{1}{\varepsilon}}{dT^2},$$

$[d^2(1/\varepsilon)]/dT^2$ n'est pas connu avec une très grande précision, mais on peut admettre la valeur $2,1.10^{-7}$ à la température ordinaire. En donnant aux deux ions un rayon de 1 Å, il vient $dU/dT = -42$ cal/deg.

Il est satisfaisant de constater que ce résultat est bien vérifié. Quand la dissociation absorbe de la chaleur (eau), on a $U > 0$ et U décroît; quand elle dégage de la chaleur (PO_4H_3), $U < 0$ et U croît en valeur absolue; enfin, pour les électrolytes moyens (HCO_2H, NH_4OH), U devient nul vers 25° C, en passant de valeurs positives à des valeurs négatives (la dissociation absorbe de la chaleur à basse température et en dégage à haute température).

Quant aux valeurs numériques de dU/dT, elles sont effectivement voisines de -42 cal/deg :

H_2O.	BO_3H_3.	PO_4H_3.	HCO_2H.	CH_3CO_2H.	NH_4OH.	CH_2ClCO_2H.
—43	—35	—38	—43	—57	—56	—40

On peut étendre la vérification à KCl, NaCl, HCl, en admettant une dissociation totale et en prenant pour $-U$ la chaleur de dissolution. NH_3, au contraire, ne vérifie pas la règle et sa chaleur de dissolution positive décroît quand T croît. Mais la solution de NH_3 est très peu dissociée. D'ailleurs, dans les autres équilibres de dissociation, dU/dT se réduit simplement au terme analogue à $C_i - C_m$, que nous avons négligé. dU/dT est donc beaucoup plus petit ($\sim R = 2$ cal/deg) et a le plus souvent le signe opposé (la capacité calorifique augmente lors de la dissociation).

(1) Dans notre précédente Note, nous avions pris $[d(1/\varepsilon)]/dT = 7,3.10^{-5}$ sur la foi de mesures plus anciennes.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Structure des phases dans le système Co-Ti.* Note de MM. **Hervé Bibring** et **Jack Manenc**, présentée par M. Maurice Roy.

L'étude systématique des alliages à base de cobalt, susceptibles de durcissement structural, nous a conduits à constater que, dans le cas particulier du système Co-Ti, le diagramme d'équilibre connu ([1]) était imprécis. Nous avons alors entrepris (par micrographie, dilatométrie et diffraction X) la détermination du diagramme du côté riche en cobalt et avions déjà acquis quelques certitudes concernant les modifications à y apporter lorsque nous eûmes connaissance d'un travail sur ce même sujet ([2]) de MM. Fountain et Forgeng, qui ont bien voulu nous communiquer leurs résultats, leur Mémoire devant être publié prochainement.

Dans l'ensemble, nos conclusions confirment le travail de ces chercheurs américains et nous ne les répéterons pas ici. Nous tenons cependant à présenter ci-après des résultats complémentaires sur trois points précis.

1. *Transformation allotropique de la solution solide.* — La solution solide Co-Ti peut se présenter sous deux formes allotropiques : hexagonale compacte β et cubique à faces centrées α, et ceci même dans le domaine à deux phases jusqu'à environ 17 % de titane. Toutefois, dans ces alliages, la transformation c. f. c. → hex. ne se fait pas spontanément.

Sans entrer dans le détail du mécanisme de la transformation ([3]), rappelons que l'hystérésis qui, dans le cobalt recristallisé, est de l'ordre de 15° C, augmente au cours de cycles de transformation ultérieurs jusqu'à environ 40° C par suite de l'état de contraintes créé par la transformation elle-même. Dans les alliages binaires, la déformation de la matrice par l'élément dissous agit dans le même sens et la température de transformation au refroidissement baisse à mesure que la teneur de l'élément en solution augmente. Dans le système Co-Ni par exemple, au-delà de 30 % de nickel la phase hexagonale n'apparaît plus spontanément lors du refroidissement à l'ambiante ([4]). On sait cependant qu'une déformation plastique à température ordinaire joue dans le sens c. f. c. → hex. comp. ([5]).

Nous avons pu vérifier qu'un écrouissage provoque effectivement l'apparition de la phase hexagonale dans les alliages Co-Ti, mais à une double condition :

a. le métal, préalablement à la déformation plastique, doit être amené à l'état d'équilibre. En effet, voici nos résultats :

— état hypertrempé
— état hypertrempé et écroui
— état hypertrempé et vieilli } c. f. c. seul;

— état hypertrempé, vieilli et écroui : c. f. c. + hex. comp.;

MM. HERVÉ BIBRING et JACK MANENC.

Diagrammes D. S. Rayonnement $K\alpha$ de chrome, monochromatique.

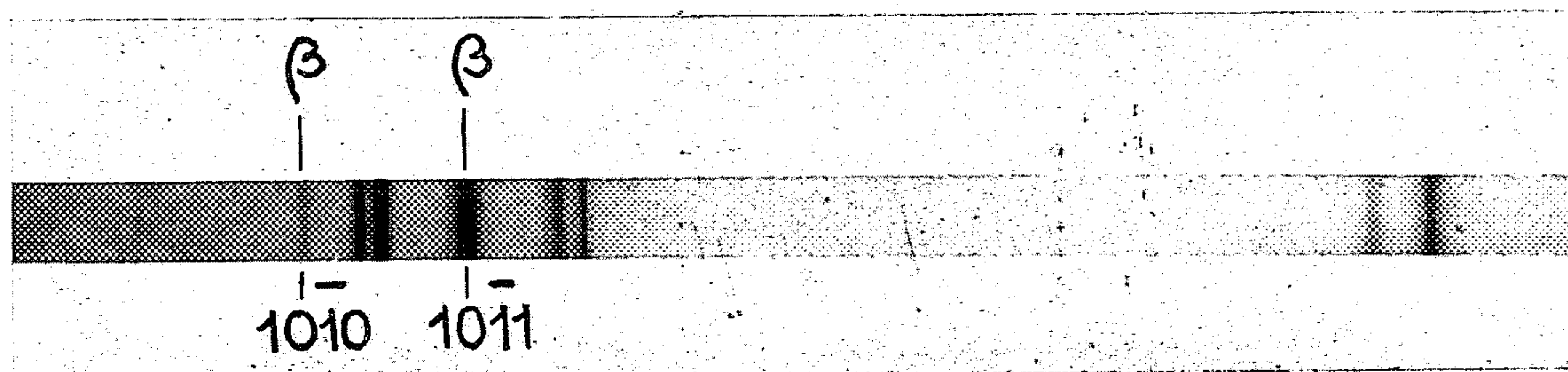


Fig. 1. — Co-Ti à 8,07 % de titane
homogénéisé et vieilli 750° C/16 h. Écroui par abrasion.

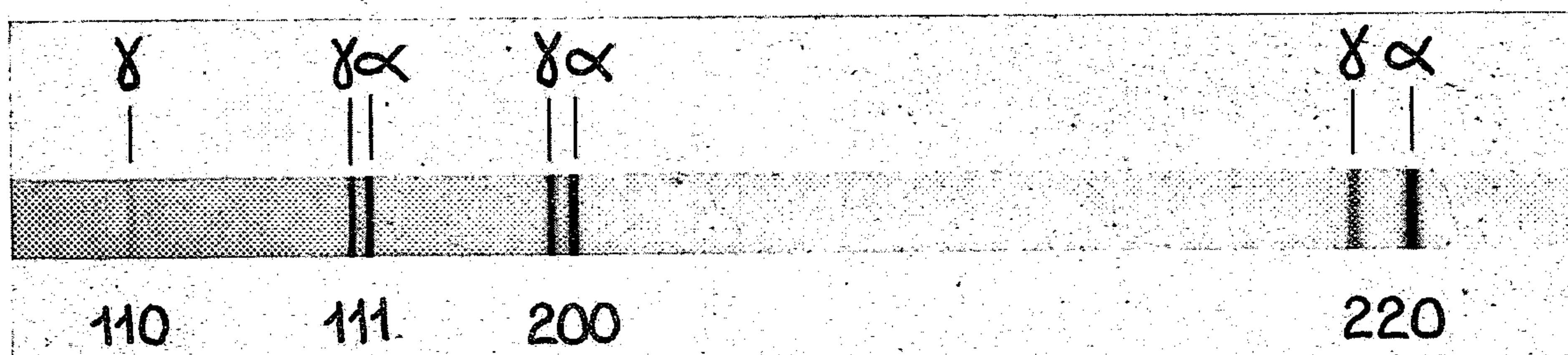


Fig. 2. — Même échantillon que la figure 1. Non écroui.

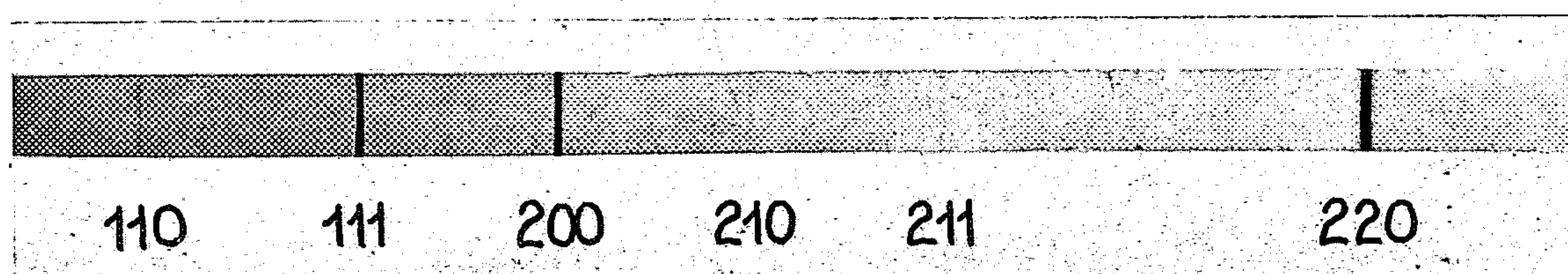


Fig. 3. — Co-Ti à 17,43 % de titane,
homogénéisé et trempé 1080° C/eau.

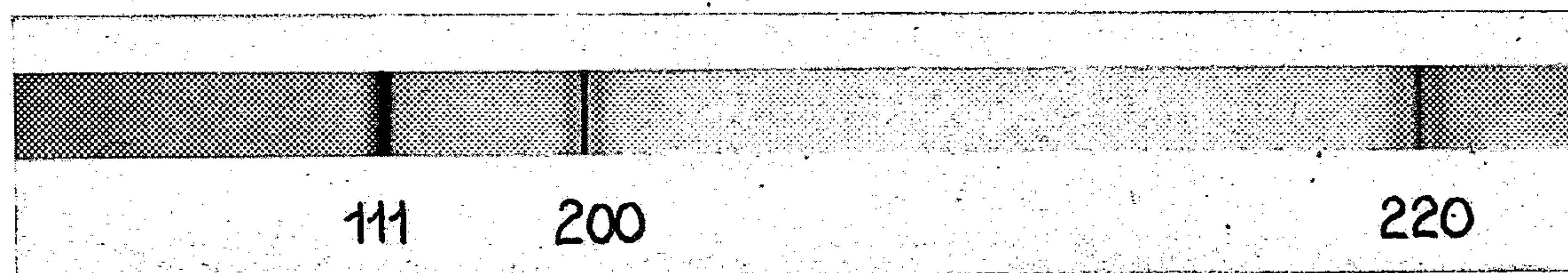


Fig. 4. — Co-Ti à 9,7 % de titane,
homogénéisé, hypertrempé et vieilli 750° C/30 mn.

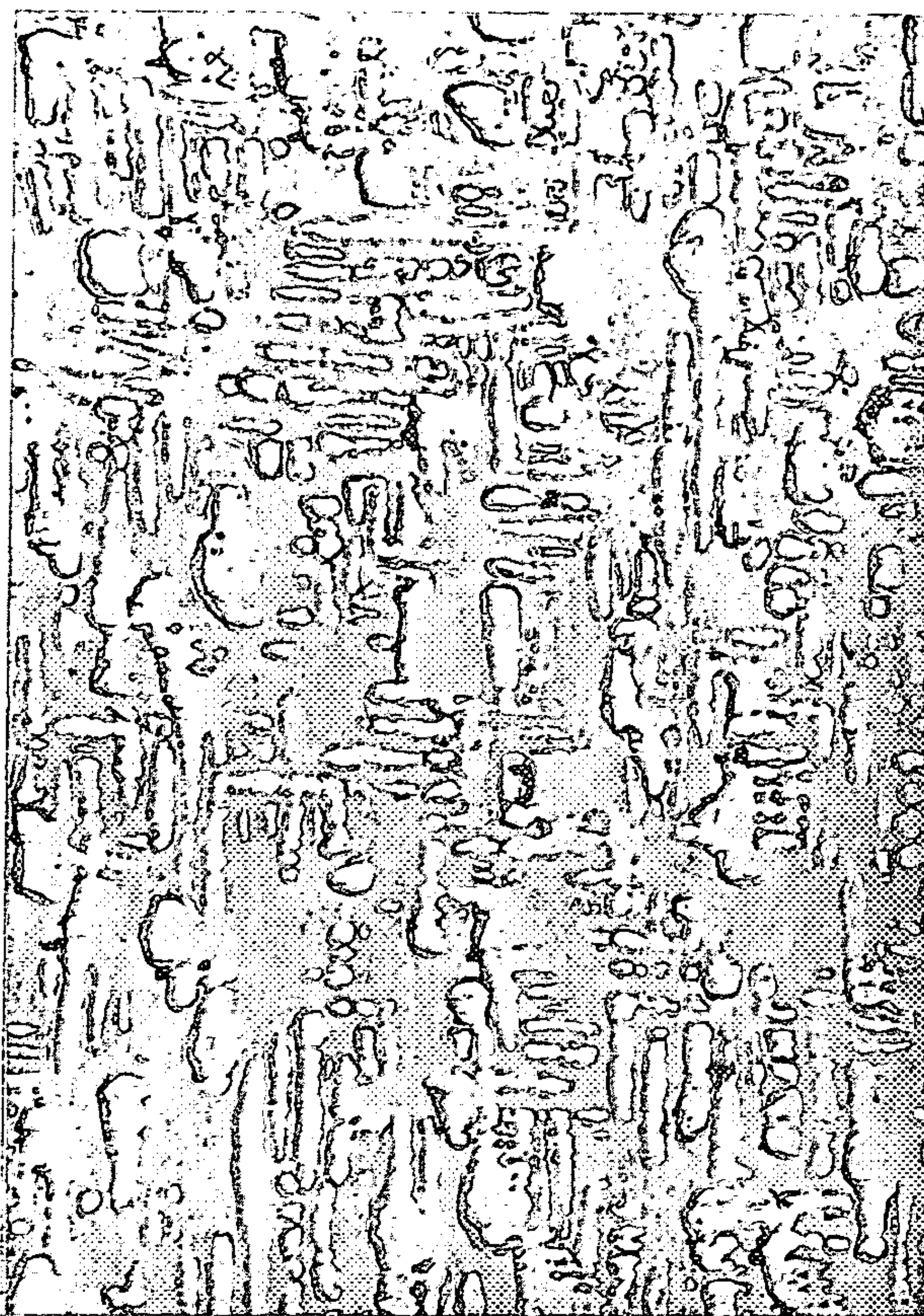


Fig. 5. — Co-Ti à 8,07 % de titane, vieilli 304 h à 750° C.
Micrographie électronique (G × 10 500).
Réplique indirecte, vernis O. N. E. R. A. n° 11, ombrage chrome.

b. le taux d'écrouissage doit être élevé car les glissements produits ne sont pas tous favorables à la transformation ([6]); la contrainte appliquée par abrasion sera donc plus effective qu'une déformation par laminage.

La figure 1 montre un diagramme D. S. d'un échantillon à 8,07 % de titane, écroui sur du papier émeri après homogénéisation et vieillissement de 16 h à 750° C; on observe les raies $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$ de la phase hexagonale.

2. *Nature de la phase* γ. — Le domaine de la phase γ, déterminé par les auteurs américains entre 17 et 21,7 % de titane s'élargit vers les températures élevées. De structure c. f. c., cette phase a un paramètre peu différent de la sol. sol. comme le montre la figure 2 où les deux phases sont présentes. On peut remarquer sur ce diagramme les réflexions interdites, 110, 120, ... faibles, indiquant que l'une des phases présentes serait ordonnée. Les raies de surstructure très fortes du diagramme de l'alliage à 17,4 % de titane (*fig.* 3) confirment qu'il s'agit bien de la phase γ.

Ces diagrammes ont été obtenus avec le rayonnement Kα du chrome avec monochromateur, ce qui donne des raies très fines. La longueur d'onde Kα de chrome se trouve au voisinage de la limite d'absorption du titane et augmente la différence entre les facteurs de diffusion atomique de deux éléments. Ainsi, malgré l'inconvénient d'exciter la fluorescence du titane, le rayonnement du chrome permet de déceler les raies de la phase ordonnée. Sur un diagramme utilisant le rayonnement monochromatique Kα du nickel, les raies de surstructure sont à peine discernables.

3. *Pré-précipitation.* — L'existence d'une phase c. f. c. susceptible de précipiter dans la matrice c. f. c. permettait de prévoir, à partir d'autres exemples ([7]), que la précipitation visible serait précédée d'une précipitation se manifestant sur les diagrammes de diffraction par une diffusion anormale sous forme de raies satellites. C'est effectivement le cas.

La figure 4 montre les satellites au voisinage des raies principales et nous avons pu vérifier qu'elles étaient dues à des diffusions correspondant à des nœuds résolus dans l'espace réciproque et situés de part et d'autre des nœuds principaux suivant la direction $\langle 100 \rangle$. Il est permis de penser que cette précipitation est semblable par son mécanisme au mécanisme de décomposition des alliages de nickel et que les précipités ont des formes planes, ce qui est en accord avec les conclusions du Mémoire cité ([2]). La figure 5 montre un exemple de tels précipités dans l'alliage à 8,07 % de titane.

([1]) M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill Book Comp., New-York, 2e éd., 1958.

([2]) R. W. Fountain et W. D. Forgeng, *Phase-Relations and Precipitation in* Co-Ti *Alloys*, soumis à la publication de A. I. M. E.

(3) H. Bibring, F. Sebilleau et Ch. Buckle, *J. Inst. Met.*, 87, 1958, p. 71.

(4) H. Bibring, G. Lenoir et F. Sebilleau, *Rev. Mét.*, 56, n° 3, 1959, p. 279.

(5) H. Bibring et F. Sebilleau, *Inst. Sc. Nucl., Symposium Mét. Spéc.*, Saclay, 1957, Presses Universitaires de France, Paris, 1958.

(6) H. Bibring et F. Sebilleau, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1496 et 245, 1957, p. 2269.

(7) J. Manenc, *Rev. Mét.*, 54, n° 11, 1957, p. 867; *Acta Met.*, n° 7, 1959, p. 124 et C. Buckle, B. Genty et J. Manenc, *Rev. Mét.*, 56, n° 3, 1959, p. 247.

(*Laboratoires de l'O. N. E. R. A., Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relations micrographiques entre l'état écroui d'un monocristal d'aluminium et l'état polygonisé après recuit.* Note (*) de MM. **Robert Daumas** et **Jean Montuelle**, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous avons montré, dans une Note antérieure (¹), la diversité des formes que peut adopter la polygonisation d'un monocristal d'aluminium. En effet, la morphologie de la sous-structure dépend étroitement de la nature des traitements mécaniques et thermiques nécessaires à son apparition. Le mode de polygonisation que nous nous proposons d'étudier dans cette Note consiste à effectuer sur l'éprouvette une traction de quelques pourcent puis un recuit statique à 630° C.

Il nous semble utile de définir ce que nous appellerons la valeur de

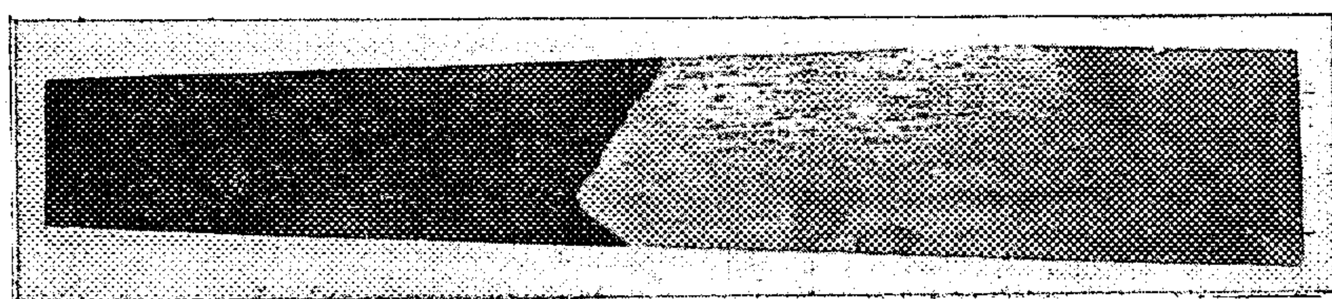


Fig. 1. — Éprouvette trapézoïdale présentant un gradient d'écrouissage. Le cristal sombre est un nouveau cristal de recristallisation, le cristal clair est une portion du cristal initial qui a polygonisé.

l'écrouissage critique d'un monocristal par analogie avec le cas des échantillons polycristallins : il s'agit de la valeur de l'écrouissage par traction qui, appliqué à un monocristal, fournira après recuit à température élevée, un nouveau monocristal d'orientation cristallographique différente de celle du cristal initial. Une expérience simple va nous permettre de préciser cette notion : une éprouvette monocristalline d'aluminium, de forme trapézoïdale, est soumise à un allongement par traction; nous avons ainsi créé un gradient d'écrouissage le long du cristal, celui-ci pouvant varier par exemple de 0 à 12 % d'une extrémité à l'autre de l'éprouvette. Après recuit à 630° C pendant quelques heures, la macrographie et les rayons X permettent de constater que l'éprouvette est maintenant constituée par deux cristaux (*fig.* 1); la zone la plus écrouie a recristallisé en donnant un nouveau cristal tandis que la moins écrouie est une portion du cristal initial et celle-ci a polygonisé. La position du joint détermine la valeur de l'écrouissage critique du monocristal considéré. Cette valeur ne semble pas très sensible à la pureté de l'aluminium, mais par contre, dépend notablement de l'orientation du réseau du monocristal initial ainsi que de la géométrie de l'échantillon. Ainsi, pour des monocristaux sous forme de tôles plates de 1 mm d'épaisseur, l'écrouissage critique varie de 7,5 à 10 %

suivant l'orientation alors qu'il varie de 8 à 20 % pour des monocristaux cylindriques de 2 mm de diamètre. Cependant, dans les deux cas la variation de la valeur de l'écrouissage critique se produit dans le même sens : cette valeur est maximale pour les cristaux dont les axes de traction sont voisins de [011]; elle diminue progressivement et devient minimale pour les cristaux dont les axes de traction sont situés sur la zone de symétrie (001)-(111).

Nous avons ensuite examiné systématiquement, en fonction de l'orientation cristallographique, la polygonisation qui se développe dans des

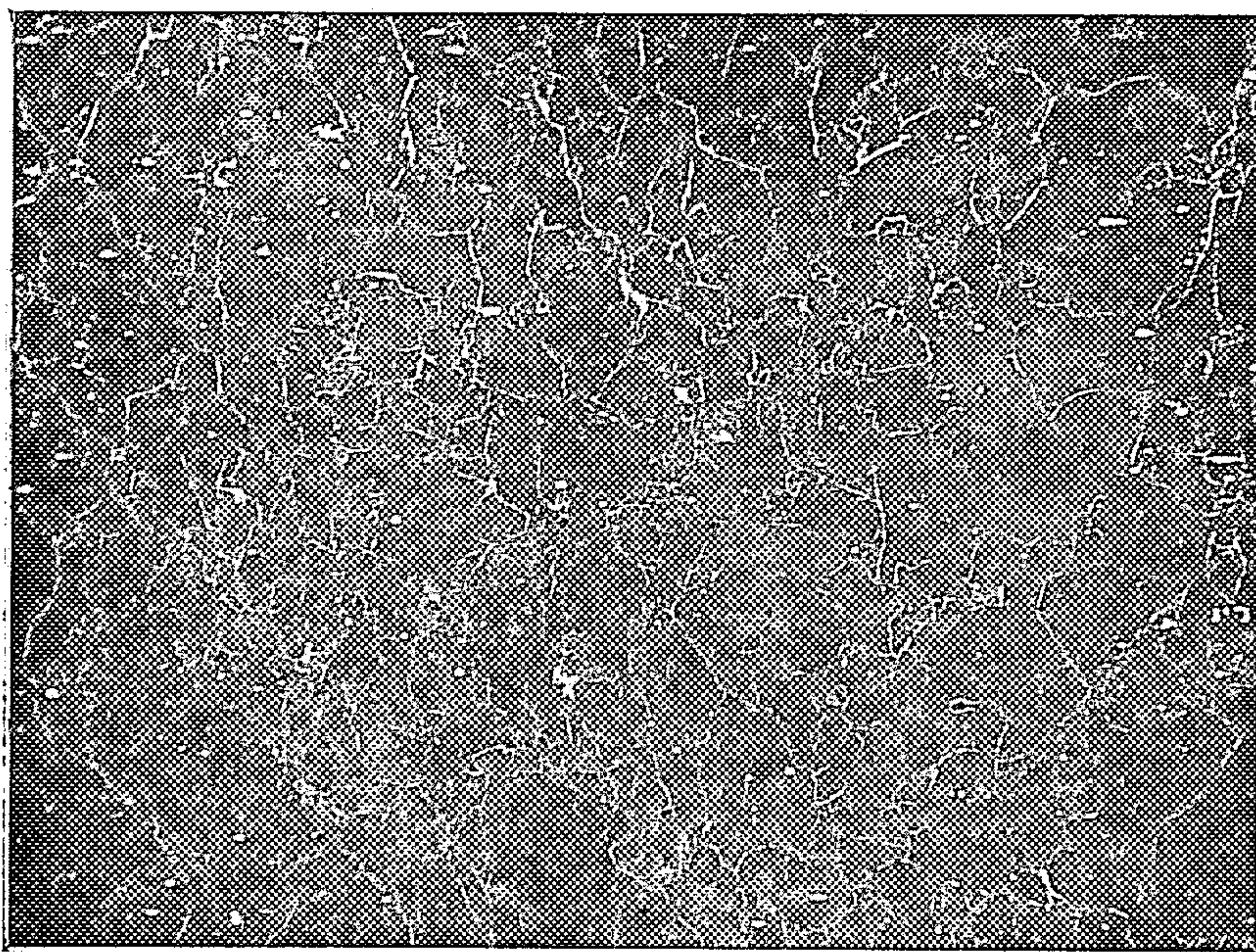


Fig. 2. — Monocristal d'aluminium 99,995 %; axe [001].
Aspect de la polygonisation après écrouissage de 5 % et recuit de 12 h à 630° C. (G × 70.)

monocristaux d'aluminium 99,995 % écrouis par traction en dessous du taux critique; nous avons choisi un écrouissage de 5 % qui, nous venons de le voir, ne donne jamais lieu à la recristallisation, quelle que soit l'orientation du cristal. L'écrouissage est effectué sur les monocristaux polis électrolytiquement; il est alors possible d'observer la nature de la déformation subie par l'éprouvette grâce à l'apparition de lignes de glissement et éventuellement de bandes de pliage. Après un recuit de 12 h à 630°, l'échantillon est repoli puis attaqué dans un réactif d'attaque micrographique susceptible de provoquer de fines piqûres de corrosion alignées à l'aplomb des sous-joints [2]. Ce mode opératoire permet de comparer, plage par plage, les micrographies concernant l'état écroui et celles concernant l'état polygonisé.

Les cristaux dont les axes de traction sont situés dans une zone assez vaste autour du pôle (011) se déforment sous l'action d'un seul système

de glissement et il se produit en outre des bandes de pliages. Ces cristaux polygonisent en bandes régulièrement alternées de petits sous-grains et de sous-grains beaucoup plus importants. Les régions à petits sous-grains correspondent aux zones intéressées par les bandes de pliage. La direction principale des parois de polygonisation est parallèle à ces bandes; il existe une direction secondaire sensiblement parallèle aux lignes de glissement. Nous avons donné dans une Note précédente [1] un exemple particulièrement typique de ce genre de sous-structure.

Les cristaux dont les axes de traction sont situés à proximité de la zone de symétrie (001)-(111) se déforment sous l'action simultanée de deux systèmes de glissement. La déformation est plus homogène et il en est de même pour la polygonisation : la polygonisation en bandes disparaît, la direction des sous-joints est quelconque et souvent sinueuse. Pour un cristal dont l'axe de traction est exactement [001], les parois de polygonisation sont très sinueuses et ne présentent aucune orientation privilégiée (*fig.* 2).

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) J. Montuelle, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1174.

(2) J. Montuelle, *Symposium de Métallurgie spéciale*, juin 1957, C. E. N. de Saclay, Presses Universitaires de France.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Le domaine d'inflammabilité des mélanges de formaldéhyde et d'air à 120° C sous basses pressions.* Note de Mlle **Josette Legrand** et MM. **Ralph Delbourgo** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Le domaine et les limites d'inflammabilité, sous l'action d'une étincelle électrique condensée, des mélanges d'air et de vapeurs de formaldéhyde monomère ont été déterminés à 120° C sous la pression atmosphérique et au-dessous. Les flammes sont généralement rapides — parfois même violentes —, mais dans certaines régions l'inflammation est difficile à obtenir.

Bien qu'on reconnaisse au formaldéhyde un rôle essentiel dans la combustion des hydrocarbures et qu'on l'ait rencontré tant dans les produits intermédiaires que dans les produits finals de leur oxydation, il n'existe que très peu de données sur les propriétés explosives des mélanges de formaldéhyde avec l'air ou l'oxygène. En particulier on ne trouve, dans la bibliographie, aucune valeur précise des limites d'inflammabilité de ces mélanges. Walker (1) dans sa monographie sur le formaldéhyde les situe, sous la pression atmosphérique, à 10 % (limite inférieure) et 70 % (limite supérieure), sans toutefois préciser les conditions expérimentales dans lesquelles il a opéré. Il nous a semblé intéressant de préparer le monomère pur et d'étudier systématiquement, à la pression atmosphérique et aux pressions inférieures, le domaine d'inflammabilité des mélanges avec l'air.

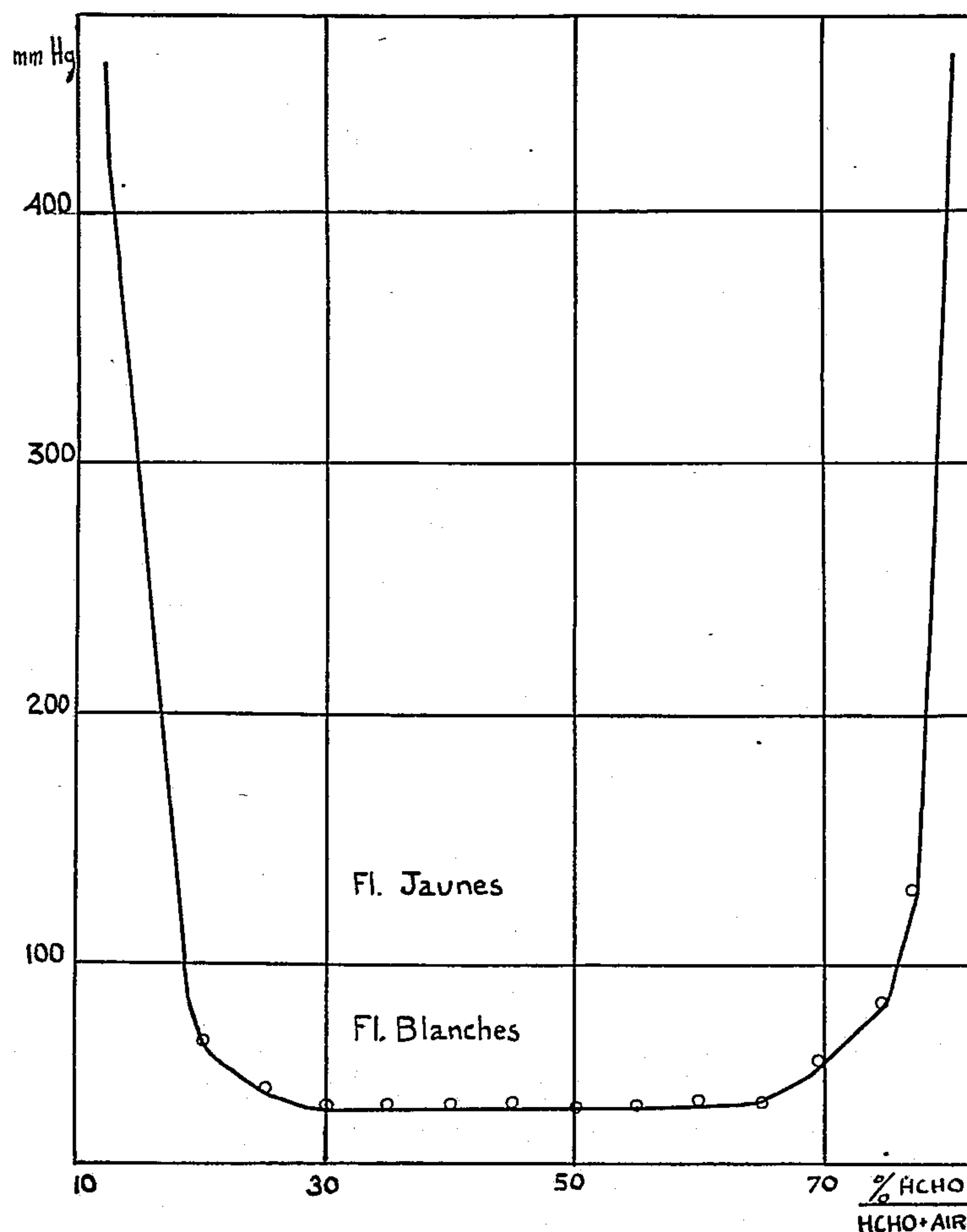
Le formaldéhyde monomère pur a été préparé par la méthode de Spence et Wild (2) à partir de l'α-polyoxyméthylène, qui est dépolymérisé sous vide dans un appareil dont toutes les conduites sont maintenues électriquement à 120° C, pour éviter toute condensation. Le monomère est recueilli dans un condenseur plongeant dans de l'azote liquide. Il est ainsi obtenu sous forme d'un solide blanc qu'on peut conserver pendant le temps nécessaire aux expériences à condition, d'une part de le maintenir à la température de l'azote liquide et, d'autre part, d'utiliser un récipient d'une très grande propreté, l'état de la surface étant un facteur d'une importance considérable pour la polymérisation.

A la fin de la préparation, l'ampoule servant de condenseur est branchée sur l'appareil à limites d'inflammabilité, constitué par une série de réservoirs thermostatés à 120° C et d'un tube expérimental en « pyrex » (longueur, 80 cm; diamètre, 40 mm) placé verticalement dans un four à fenêtre, également maintenu à 120° C. Les mélanges sont réalisés par la méthode des pressions partielles dans l'ensemble des réservoirs et dans le tube. On laisse le formaldéhyde s'évaporer en enlevant le récipient Dewar d'azote liquide, puis lorsque la pression désirée est atteinte on isole le tube et l'on arrête l'évaporation en replaçant le récipient Dewar. L'air est admis par un circuit indépendant.

L'inflammation est produite par une décharge condensée jaillissant entre

deux électrodes en tungstène (tiges de 1,5 mm de diamètre) situées à la partie inférieure du tube. L'écartement des électrodes est de l'ordre de 10 à 12 mm.

Le domaine d'inflammabilité est représenté par le diagramme de la figure ci-jointe. L'allure en est tout à fait classique. A la pression atmo-



sphérique les limites se situent à 12,5 et 80 %. Dans l'intervalle se trouve le domaine d'inflammabilité qui se referme aux basses pressions pour une valeur d'environ 40 mm. Bien que ce domaine soit de forme normale, sa détermination appelle les remarques suivantes :

1. Les mélanges de formaldéhyde et d'air sont nettement moins facilement inflammables par étincelle électrique que les mélanges d'air avec un hydrocarbure. Une étincelle produite par une bobine d'induction telle que celle d'un appareil du type « homoflux », souvent utilisé dans des déterminations analogues, s'avère insuffisante et même totalement incapable d'enflammer certains mélanges, même à une pression relativement élevée (de l'ordre de 0,5 atm). Seul un train d'étincelles condensées, produit par la décharge d'un condensateur chargé sous 15 000 V, provoque l'inflam-

mation d'une manière reproductible. De toutes façons, certains mélanges sont plus facilement inflammables que d'autres. C'est en particulier le cas des mélanges riches, entre 65 et 70 % de CH_2O. Par contre, entre 45 et 65 % l'inflammation est très difficile, c'est-à-dire qu'il est nécessaire, pour ces mélanges, de commencer les expériences à une pression relativement élevée pour la réduire ensuite systématiquement et lentement jusqu'à la pression minimale. Dans ces expériences à pression élevée (environ 0,5 atm) on rencontre des flammes très rapides, souvent violentes, et produisant par l'élévation de pression qu'elles engendrent, le bris du tube expérimental.

2. Contrairement au cas des hydrocarbures, la propagation de la flamme est toujours soit totale, soit inexistante : il n'existe donc pas, au voisinage des pressions limites, de propagation partielle. Les flammes sont toujours rapides et de couleur blanche.

Ce comportement suggère que, bien que la pression limite soit faible (40 mm), elle caractérise davantage le moyen d'inflammation que le mélange inflammable. Il n'est pas impossible qu'une source d'inflammation plus efficace, ou différente, permette de réduire la pression critique en mettant en évidence une zone de propagation partielle déterminant la limite réelle de ces mélanges.

En conclusion, le formaldéhyde, composé instable connu pour sa grande réactivité et intervenant souvent dans les réactions de combustion, présente une grande résistance à l'inflammation électrique. D'autres expériences sont en cours sur ces questions.

(1) J. F. Walker, *Formaldehyde*, Reinhold Publishing Corp., New-York, 1953.
(2) R. Spence et W. Wild, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 338.

(Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Inhibition entre 350 et 500° C de la corrosion du magnésium par l'air humide.* Note (*) de MM. **Raymond Darras** et **Roger Caillat**, transmise par M. Georges Chaudron.

Il a été montré que la formation d'une couche fluorée à la surface du magnésium, soit par voie sèche, soit par voie humide, permet d'élever de 350 à 490° C la température jusqu'à laquelle il résiste à la corrosion dans l'air humide. Cet effet protecteur pourrait conduire à revoir la règle de Pilling et Bedworth.

Quelques travaux antérieurs ont dégagé les caractéristiques de la corrosion du magnésium chauffé dans l'air sec ou humide ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]). Dans l'air humide, et même pour les très longues durées d'exposition (plusieurs centaines d'heures), une couche d'oxyde protectrice se forme jusque 350-380° C, l'augmentation de poids se stabilisant au voisinage de 0,07 mg/cm². Au-dessus de 350-380° C et après une période à caractère parabolique très courte (quelques heures), la cinétique d'oxydation devient linéaire, par suite de ruptures dans la couche d'oxyde ayant atteint une épaisseur critique (*fig.* 1).

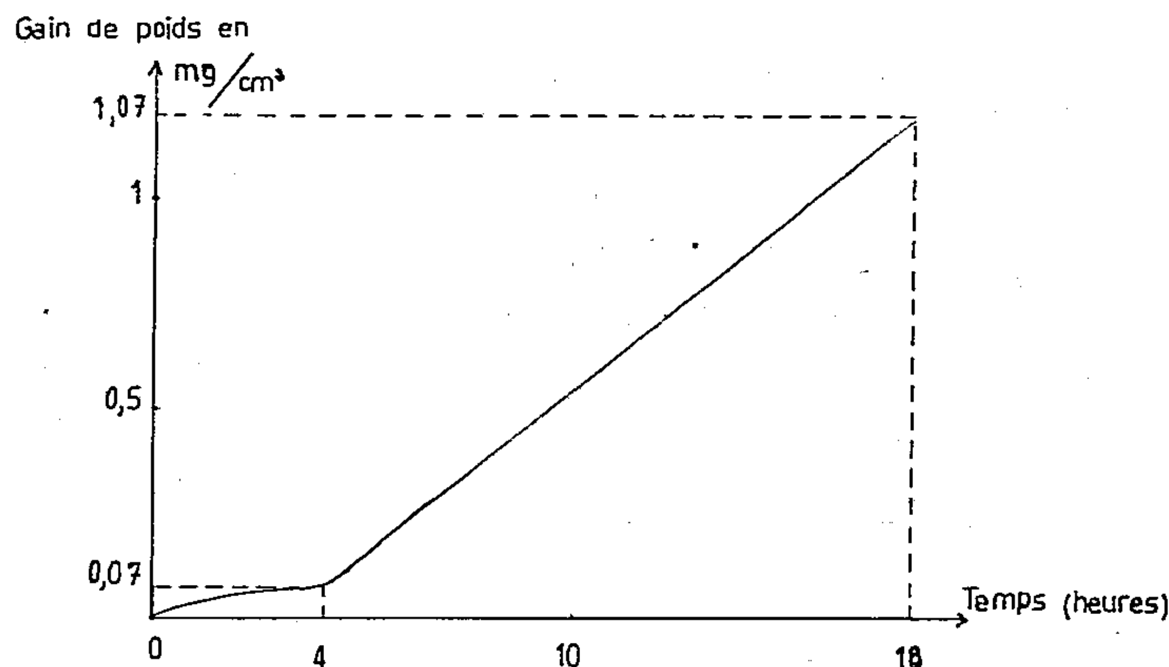


Fig. 1. — Oxydation du magnésium dans l'air humide à 450°.

Nous avons alors envisagé de stabiliser la couche de magnésie formée ou de créer une couche protectrice de nature différente, au-dessus de 350-380° C. A cet égard, la formation d'une couche fluorée semblait indiquée : le fluorure de magnésium est assez insoluble et réfractaire. D'ailleurs l'emploi d'atmosphères fluorées est connu pour protéger le magnésium de l'oxydation lors de certaines opérations métallurgiques. Effectivement d'excellents résultats ont été obtenus, soit par introduction d'acide fluorhydrique dans l'air humide, soit par une fluoration de surface avant exposition à l'atmosphère corrodante.

Le métal utilisé est le magnésium pur commercial, sous forme d'échantillons parallélépipédiques de dimensions : 50×15×1,6 mm. Il titre au moins 99,7 % avec, comme impuretés principales : Al, Fe, Mn, Si.

Dans le premier procédé, l'expérience a montré qu'une concentration en acide fluorhydrique aussi faible que celle correspondant à 0,003 mg de fluor par litre d'air humide saturé d'eau à 25° C suffit pour réaliser la couche protectrice. L'inhibiteur peut être introduit en faisant barboter l'air dans une solution aqueuse d'acide fluohydrique de concentration appropriée, maintenue à une température convenable : par exemple, une solution à 0,05 mol-g de FH par litre d'eau maintenue à 25° C. Cette solution est contenue dans un flacon de polythène.

Dans le second procédé, on traite le magnésium, préalablement poli chimiquement au moyen d'une solution nitrique à 10 % dans l'alcool éthylique (nital), dans un bain de composition suivante :

Acide nitrique concentré................	40 ml
» fluorhydrique 40 %..............	20 »
Eau déminéralisée.....................	1 000 »

La présence d'acide nitrique facilite l'obtention d'un film uniforme et adhérent. L'immersion dure 2 à 3 mn, à la température ambiante; elle est suivie d'un rinçage à l'eau, puis à l'alcool et enfin d'un séchage à l'air sec et tiède.

Dans les deux cas, on constate que le magnésium résiste parfaitement à une exposition de plusieurs centaines d'heures à des températures de 350 à 490° C dans l'air humide, fluoré dans le premier procédé, non fluoré dans le second. Ainsi, l'augmentation de poids à 450° C se stabilise au voisinage de 0,07 mg/cm², valeur atteinte suivant une loi sensiblement parabolique après 2 à 3 jours d'exposition (*fig.* 2).

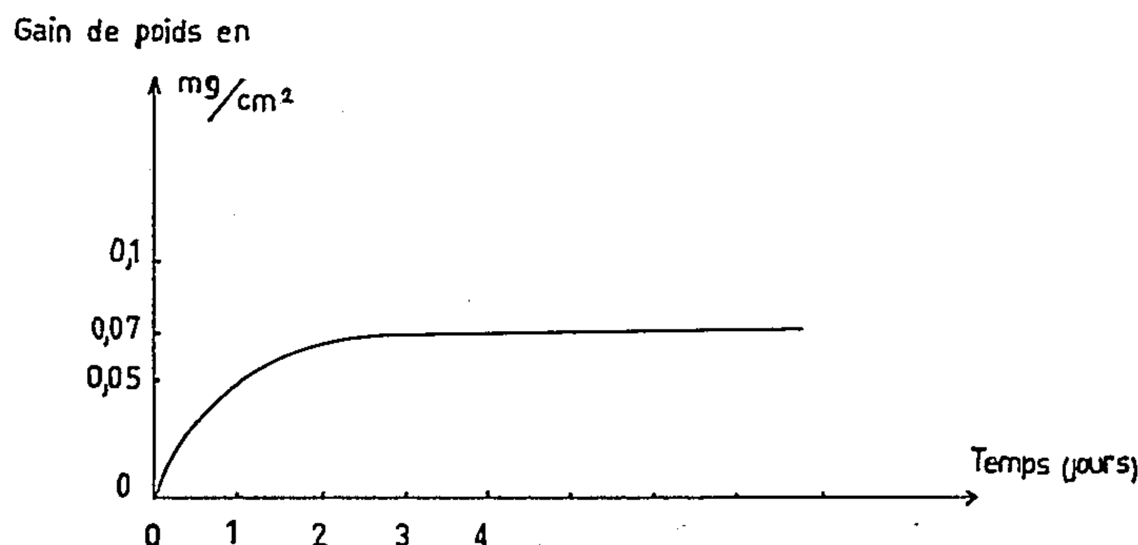


Fig. 2. — Oxydation du magnésium à 450° sous air humide fluoré (0,003 mg de fluor par litre d'air).

Il est remarquable que l'augmentation de poids maximum ainsi obtenue soit précisément égale à celle observée dans l'air humide sans inhibiteur à 350° C, ce qui semble bien montrer que les propriétés protectrices de la couche superficielle apparue normalement jusqu'à cette température sont étendues vers les températures plus élevées, en présence d'inhibiteur.

Par ailleurs, l'examen par diffraction électronique permet de caractériser la couche formée : elle est effectivement composée de MgO renfer-

mant MgF_2. La quantité de fluor fixée est très faible : ainsi, après exposition dans l'air humide fluoré à 450° pendant 600 h, elle est de l'ordre de 0,005 mg/cm², ce qui correspondrait à une couche de F_2Mg de l'ordre de 25 mμ. La composition et l'épaisseur de la couche formée par traitement direct au bain sont analogues.

Enfin, après destruction locale par rayure ou abrasion, ces couches fluorées possèdent la propriété de se « cicatriser » au cours du chauffage ultérieur, de sorte qu'aucune corrosion supplémentaire n'apparaît à la suite de cette altération.

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(1) T. E. Leontis et F. N. Rhines, *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 166, 1946, p. 255-256.

(2) H. N. Terem, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 905.

(3) I. A. Makolkin, *Zh. Prikl. Khim. S.S.S.R.*, 24, n° 5, 1951, p. 460-470.

(4) M. L. Boussion, L. Grall et R. Caillat, *Revue de Métallurgie*, 54, 1957, p. 185.

(5) A. P. Beliaev, *Zh. Prikl. Khim. S.S.S.R.*, 30, 1957, p. 1397.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation des ions thiotungstiques.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Bernard** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les solutions aqueuses de tungstate de sodium absorbent quantitativement le gaz sulfhydrique pour donner naissance à deux ions thiotungstiques $WO_2S_2^{--}$ et WS_4^{--}, mis en évidence par spectrophotométrie.

Nous avons étudié l'absorption, à pression atmosphérique, de l'hydrogène sulfuré par des solutions de tungstate de sodium, en maintenant constants les différents facteurs qui influencent le phénomène (température et agitation de la solution) de manière à envisager l'ensemble des réactions.

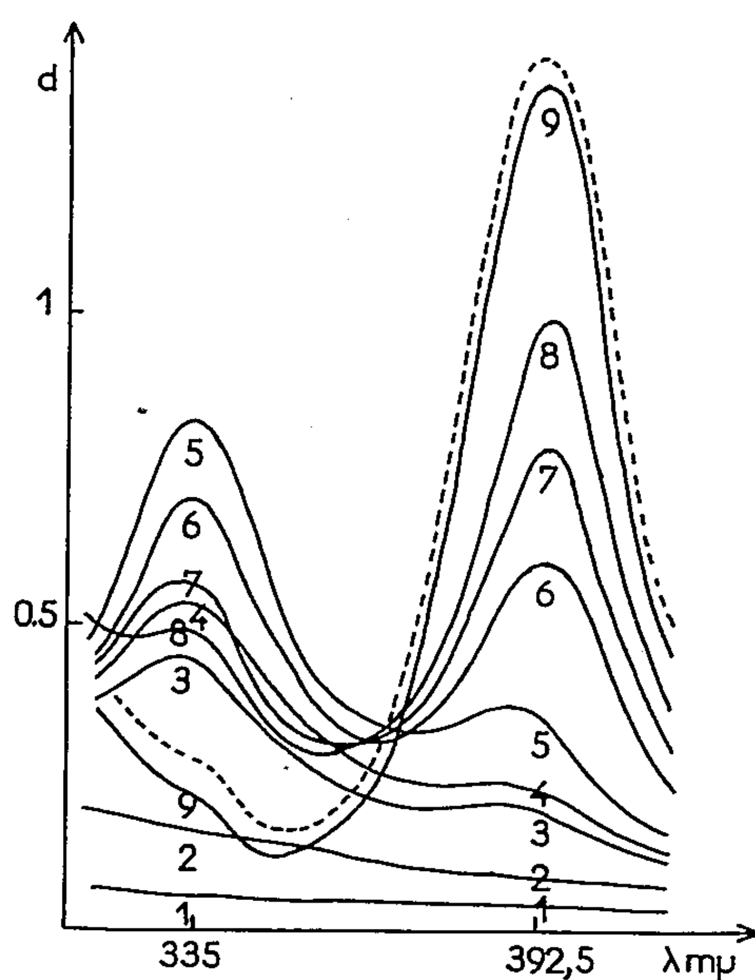


Fig. 1.

La courbe, volume de H_2S absorbé en fonction du temps, présente une asymptote. Compte tenu du gaz dissous, le volume de H_2S absorbé à la limite correspond à la quantité nécessaire à la substitution totale de l'oxygène par le soufre dans le tungstate de départ.

Le spectre ultraviolet de la solution est enregistré aux différents stades de l'absorption; la figure 1 en représente les variations, le spectre en trait discontinu correspond au tétrathiosel. Deux maximums d'absorption sont observés, respectivement à 335 et 392,5 mμ; le premier passe par un maximum d'amplitude avant de décroître au profit du deuxième.

Une étude spectrophotométrique des solutions des deux thiosels d'ammonium $WO_2S_2(NH_4)_2$ et $WS_4(NH_4)_2$ isolés à l'état cristallisé, permet

d'attribuer le premier maximum à l'ion $WO_2S_2^{--}$ et le second à l'ion WS_4^{--}.

L'étude quantitative du phénomène résulte de l'application de la loi de Beer et de la détermination analytique des concentrations totales :

(1) $$D = \varepsilon_0 c_0 + \varepsilon_2 c_2 + \varepsilon_4 c_4,$$

(2) $$C_W = c_0 + c_2 + c_4,$$

(3) $$C_S = 2 c_2 + 4 c_4,$$

D étant la densité optique mesurée, C_W et C_S sont respectivement les concentrations en tungstène et en soufre combiné. Les indices 0, 2, 4 sont affectés aux concentrations c et coefficient d'extinction ε respectivement pour les ions tungstique, dithio, et tétrathiotungstique.

L'allure du spectre nous a incité à n'envisager que deux ions thio-

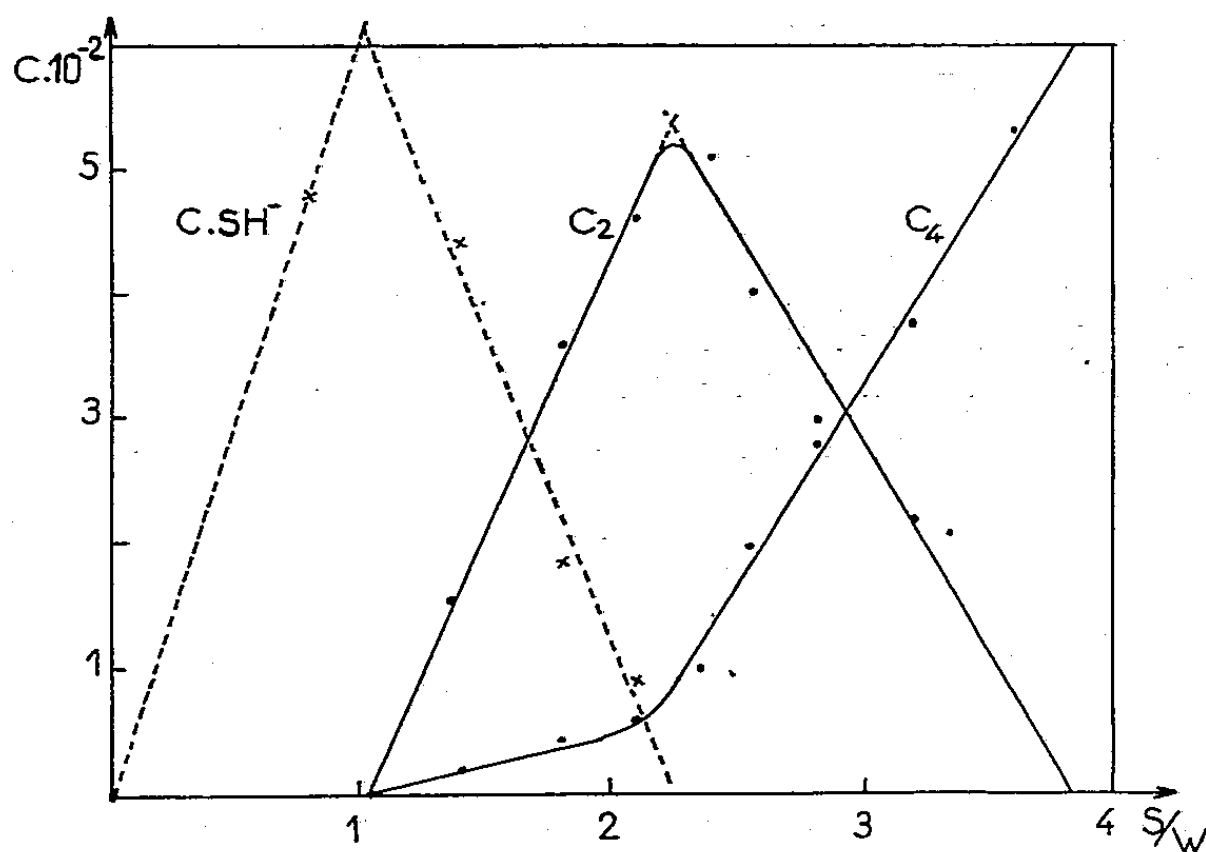


Fig. 2.

tungstiques, ces derniers pouvant seuls rendre compatible le système d'équations précédent.

Dans la région considérée (300-450 mμ) les ions tungstiques (mono ou hexa) sont transparents, ce qui permet de négliger le terme $\varepsilon_0 c_0$ de l'équation (1).

ε_4 est obtenu à partir du spectre de $WS_4(NH_4)_2$. La détermination de ε_2 par une opération analogue n'est pas possible du fait de la décomposition partielle de $WO_2S_2(NH_4)_2$ lors de sa dissolution dans l'eau. Il est préférable de définir ce coefficient à partir d'une expérience convenablement choisie, en l'occurence l'essai n° 5.

L'équation (1) simplifiée est facilement résolue en considérant les longueurs d'onde 335 et 392,5 mμ.

La représentation des concentrations c_2 et c_4 en fonction du rapport atomique S/W en solution (*fig.* 2) montre que les ions thiotungstiques n'apparaissent pas dès le début de l'action du gaz sulfhydrique.

La formation du dithiosel commence pour un rapport S/W supérieur à 1, ce qui conduit à envisager l'existence d'une combinaison sulfurée que nous avons identifié à l'ion bisulfure. Ce dernier se forme aux dépens de l'ion monotungstique qui évolue en ion hexatungstique. Cette dernière réaction est totale pour un rapport S/W = 14/12.

Ce mécanisme est confirmé par l'étude du pH, qui tombe très rapidement dès le début de la réaction à une valeur de 6,5, valeur pour laquelle sont seuls stables les ions hexatungstique (1) et (2) et bisulfure. Ce pH reste constant durant la formation du dithiosel, puis diminue légèrement lorsque la concentration en tétrathiosel devient importante.

En conclusion l'absorption du gaz sulfhydrique par les solutions de monotungstate se fait en trois stades. Le gaz sulfhydrique agit d'abord comme acide en transformant l'ion monotungstique en ion hexatungstique avec apparition de bisulfure. Ensuite H_2S se comporte en agent sulfurant avec formation successive et pratiquement quantitative des deux ions $WO_2S_2^{--}$ et WS_4^{--}.

(*) Séance du 28 septembre 1959.

(1) SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 9, 1942, p. 289.

(2) BIEHLER, *Thèse Ing. Doc.*, Paris, 1947.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences, Lille.*)

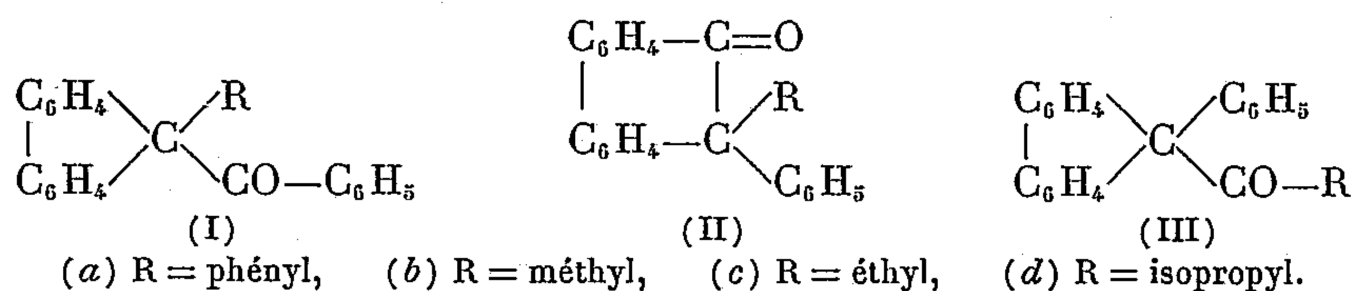
CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition de cétones fluoréniques en phénanthrones gem-disubstituées.* Note (*) de M. **Jacques Rouzaud**, M[lles] **Germaine Cauquil** et **Jacqueline Boyer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le phényl-9 benzoyl-9 fluorène s'isomérise avec un très bon rendement en diphényl-10.10 phénanthrone-9. Cette transposition de cétone en cétone a été étendue à d'autres cétones fluoréniques du même type. La méthyl-10 phényl-10 phénanthrone-9 et l'éthyl-10 phényl-10 phénanthrone-9 ont pu être synthétisées par cette voie.

La transposition du phényl-9 benzoyl-9 fluorène (I *a*) en diphényl-10.10 phénanthrone-9 (II *a*) avait été signalée par Bergmann ([1]) sans indication de rendement. Nous avons obtenu seulement 6 % de (II *a*) en suivant le mode opératoire indiqué par cet auteur. Par contre, le rendement de cette transposition de cétone en cétone est de 85 % lorsqu'on traite au reflux du xylène un mélange équimoléculaire de (I *a*) et de Cl_3Al.

Signalons qu'en opérant dans la pyridine nous avons pu obtenir avec 20 % de rendement l'oxime de (I *a*) (F 168°, dosage azote %, trouvé 3,99, calculé pour $C_{26}H_{19}ON$, 3,87). La cétone (II *a*) ne donne pas d'oxime dans les mêmes conditions. Les spectres ultraviolets de (I *a*) et (II *a*) sont indiqués dans le tableau ci-après.

Nous avons cherché à déterminer si des transpositions de cétone en cétone du même genre pouvaient encore être réalisables lorsqu'on remplace un radical phényl par un radical alcoyle. Nous avons donc synthétisé des cétones des types (I) et (III) et étudié leurs transpositions.



(*a*) R = phényl, (*b*) R = méthyl, (*c*) R = éthyl, (*d*) R = isopropyl.

Les cétones du type (I) ont été préparées par alcoylation du benzoyl-9 fluorène ([2]) en présence d'éthylate de sodium au moyen de l'iodure ou du bromure d'alcoyle correspondant au substituant désiré : les spectres ultraviolets de ces cétones sont indiqués dans le tableau ci-après.

Méthyl-9 benzoyl-9 fluorène (I *b*) : F 101°,5 obtenu avec 35 % de rendement. Oxime F 204° (Rdt 90 %, azote %, trouvé 4,79, calculé pour $C_{21}H_{17}ON$, 4,68).

Éthyl-9 benzoyl-9 fluorène (I *c*) : F 129°,5, Rdt 60 %. Oxime F 171° (Rdt 85 %, azote %, trouvé 4,47, calculé pour $C_{22}H_{19}ON$, 4,47).

Isopropyl-9 benzoyl-9 fluorène (I *d*) : $É_{0,5}$ 188°, F 69-70°, Rdt 70 %. Analyse ([3]) : $C_{23}H_{20}O$, calculé %, C 88,53; H 6,46; O 5,28; trouvé %, C 88,25; H 6,54; O 5,38. Oxime F 164°,5 (Rdt 30 %, azote %, trouvé 4,21, calculé pour $C_{23}H_{21}ON$ 4,28).

L'identité de cette cétone dont le spectre ultraviolet est différent de ceux des cétones précédentes a été démontrée par la coupure alcaline qui fournit de l'acide benzoïque et de l'isopropyl fluorène F 54°. Analyse ([3]) : $C_{16}H_{16}$, calculé %, C 92,25; H 7,74; trouvé %, C 92,26; H 7,58.

Les cétones du type (III) ont été synthétisées par condensation du chlorure acide correspondant au substituant désiré sur le phényl-9 fluorényl potassium obtenu lui-même en chauffant à 200° le triphénylméthane en présence de potassium ([3]). Les spectres ultraviolets de ces cétones sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Phényl-9 acétyl-9 fluorène (III *b*) : F 130°, Rdt 20 %. Oxime F 232° (Rdt 85 %, azote %, trouvé 4,72, calculé pour $C_{21}H_{17}ON$, 4,68).

Phényl-9 propionyl-9 fluorène (III *c*) : F 146°, Rdt 25 %. Oxime F 250° (Rdt 85 %, azote %, trouvé 4,64, calculé pour $C_{22}H_{19}ON$, 4,47).

Phényl-9 isobutyryl-9 fluorène (III *d*) : F 126°, Rdt 10 %. Analyse ([6]) : $C_{23}H_{20}O$, calculé %, C 88,53; H 6,46; O 5,28; trouvé %, C 88,02; H 6,29; O 5,48. Ne donne pas d'oxime.

Tableau des spectres ultraviolets.

Cétones.	F (°C).	λ_{max} (mμ).	log ε.	λ_{max} (mμ).	log ε.	λ_{max} (mμ).	log ε.	λ_{max} (mμ).	log ε.
(I*a*).........	172	219	4,51	254,5	4,31	–	–	304,5	3,65
(I*b*).........	101,5	216,5	4,43	256	4,35	289,5	3,81	300,5	3,78
(I*c*).........	129,5	218	4,41	256,5	4,32	290	3,80	300	3,73
(I*d*).........	69-70	235,5	4,73	–	–	298	4,18	330	4,25
(II*a*)........	196,5	219,5	4,50	245	4,49	–	–	330	3,51
(II*b*)........	118	217,5	4,40	243	4,47	–	–	328	3,51
(II*c*)........	144,5	221,5	4,41	243,5	4,48	–	–	331	3,54
(III*b*).......	130	217	4,42	269	4,19	–	–	303	3,54
(III*c*).......	146	217	4,41	269	4,18	–	–	303	3,56
(III*d*).......	126	217	4,41	268,5	4,19	–	–	303	3,50

La transposition de la cétone (III *b*) au moyen du chlorure d'aluminium en quantité équimoléculaire conduit avec 85 % de rendement après 4 h de reflux dans le xylène, à une cétone isomère fondant à 118°.

Analyse ([6]) : $C_{21}H_{16}O$, calculé %, C 88,70; H 5,67; O 5,62; trouvé %, C 88,55; H 5,80; O 5,93. Oxime F 214-215° (Rdt 50 % dans la pyridine, azote %, trouvé 4,85, calculé pour $C_{21}H_{17}ON$, 4,68).

Le point de fusion du mélange de cette cétone avec la méthyl-10 phényl-10 phénanthrone-9 (II *b*) ([4]) n'accusant aucune dépression, ces produits sont identiques. Ceci est de plus confirmé par l'identité de leurs spectres ultraviolets. Ce spectre (*voir* tableau précédent, ligne II *b*) est d'ailleurs tout à fait comparable à celui de la diphényl-10.10 phénanthrone-9 (II *a*).

Par contre, la transposition de (I *b*) en phénanthrone (II *b*) ne se fait qu'avec un rendement de 10 % et exige des conditions plus énergiques : trois fois la quantité stœchiométrique de chlorure d'aluminium et 48 h de reflux dans le xylène.

Dans les mêmes conditions, le chlorure d'aluminium transforme les cétones (I *c*) (Rdt 45 %) et (III *c*) (Rdt 10 %) en un produit F 144°,5. Ce produit est un isomère de la cétone de départ comme le montre le calcul du poids moléculaire et l'analyse :

P. M. dans le benzène, calculé 298; trouvé 287. Analyse ([6]) : $C_{22}H_{18}O$, calculé %, C 88,55; H 6,08; O 5,36; trouvé %, C 88,01; H 5,99; O 5,65.

Bien que ne donnant pas d'oxime, il s'agit d'une cétone à carbonyle conjugué, le spectre infrarouge présente, en effet, une bande à 1681 cm^{-1} ([5]). D'autre part, l'analogie entre son spectre ultraviolet (*voir* tableau précédent, ligne II *c*) et ceux d'autres phénanthrones gem-disubstituées (II *a*) et (II *b*) nous permet d'affirmer qu'il s'agit de l'éthyl-10 phényl-10 phénanthrone-9.

Tous les essais d'isomérisation des cétones (I *d*) et (III *d*) ne nous ont conduits qu'à des produits résinifiés d'où nous n'avons pu mettre en évidence la phénanthrone gem-disubstituée correspondante.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

([1]) E. BERGMANN et W. SCHUCHARDT, *Ann.*, 487, 1931, p. 225.

([2]) W. WISLICENUS, *Ber.*, 48, (2), 1915, p. 1320.

([3]) A. WERNER et A. GROB, *Ber.*, 37, 1904, p. 2898.

([4]) R. L. SHRINER et LOTHAR GEIPEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 228.

([5]) Spectre enregistré par Mlle le Professeur Josien qui en a aussi donné l'interprétation.

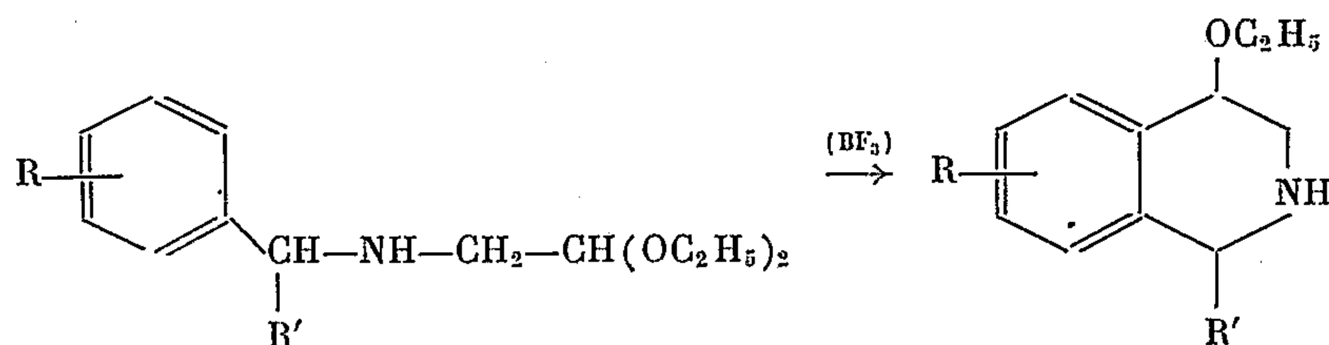
([6]) Les dosages du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène ont été réalisés par le Service Central de Microanalyse du C. N. R. S.

(*Service de Chimie industrielle, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

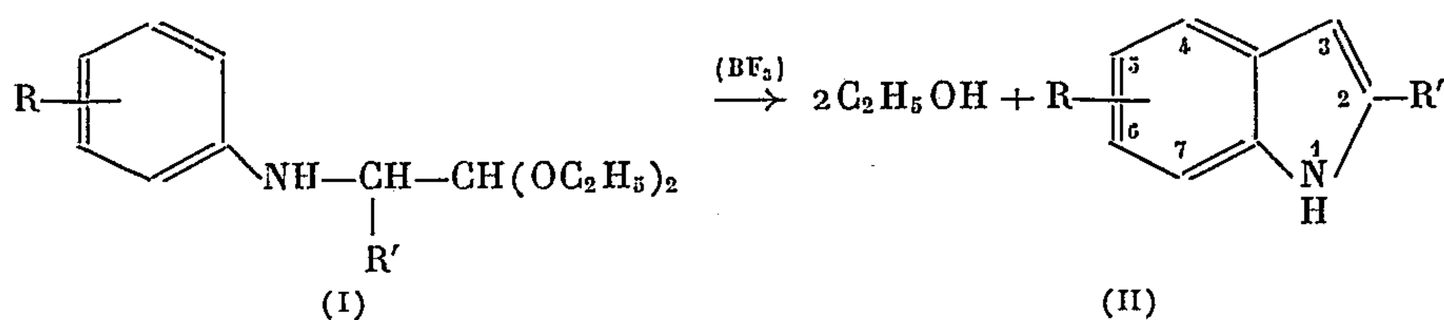
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse des indoles α-substitués.* Note de MM. **Raymond Quelet** et **Maurice Chastrette**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les N-phényl aminoacétals α-substitués se cyclisent sous l'action du fluorure de bore en donnant, avec des rendements de l'ordre de 50 %, les indoles α-substitués correspondants.

L'un de nous a montré, en collaboration avec Mlle Vinot (1), que les N-benzyl aminoacétals diéthyliques substitués en α par rapport au noyau benzénique se cyclisent dans de bonnes conditions, sous l'action du fluorure de bore, pour donner les éthoxy-4 tétrahydroisoquinoléines correspondantes :



On pouvait donc penser qu'en soumettant au même traitement les N-phényl aminoacétals diéthyliques, il serait possible d'édifier le noyau de l'indole. Des nombreuses expériences que nous avons effectuées, il résulte que seuls les N-phényl aminoacétals substitués en α sur le radical acétalique [formule (I)] se prêtent à la cyclisation et fournissent directement les indoles substitués correspondants, avec des rendements de l'ordre de 50 % :



Le phényl aminoacétal lui-même n'a pu être cyclisé. Ses dérivés N-alcoylés ne se prêtent pas mieux à la réaction, et en les traitant par le fluorure de bore nous avons observé, soit une scission de la molécule avec régénération de l'aniline N-alcoylée, soit la formation de produits polymérisés.

Avant nous, un certain nombre de chimistes ont tenté de préparer l'indole ou ses dérivés par cyclisation du phényl aminoacétal ou de ses dérivés. Les résultats sont assez contradictoires. En 1907, Wohl et Lange (2) signalent qu'ils n'ont pu cycliser le phényl aminoacétal par action de H_2SO_4 ou de HCl. Le problème semble résolu à la suite du travail de Räth (3), qui indique en 1924 qu'il a obtenu le N-éthyl indole en chauffant en tube scellé à 250° un mélange de N-éthyl aniline et de bromoacétal.

Malheureusement il semble bien que personne par la suite n'ait pu reproduire cette réaction. En particulier ces résultats furent contestés dès l'année suivante par König et Buchheim ([4]). Plus récemment, en 1947, Janetzky, Verkade et Meerburg ([5]) ont repris la question et mettent en doute la nature des produits obtenus par Räth. Ils ont, d'autre part, tenté sans succès la cyclisation du phényl aminoacétal, du N.N-éthyl phényl aminoacétal et celle du paratolyl aminoacétal en les chauffant successivement avec HCl, $ZnCl_2$, Cu_2Cl_2 ou avec le chlorhydrate de l'aniline génératrice de l'aminoacétal. Enfin, dans un travail datant de 1954, Blackhall et Thompson ([6]) indiquent qu'ils n'ont pu réaliser la cyclisation du diméthoxy-2.5 phényl aminoacétal par action des divers catalyseurs acides.

Les divers phényl aminoacétals que nous avons utilisés ont été préparés par la méthode précédemment indiquée ([7]) qui consiste à condenser les organo-magnésiens sur les N-phényl iminoacétals que nous obtenons par action du monoacétal du glyoxal sur les anilines.

La cyclisation par le fluorure de bore s'effectue en saturant par BF_3 une solution benzénique du phényl aminoacétal en réglant la vitesse du courant gazeux de façon à éviter un trop vif échauffement. On laisse ensuite en contact à la température ordinaire pendant 2 h, puis on détruit le complexe fluoborique en traitant le mélange par un courant de gaz ammoniac. On filtre pour séparer le précipité formé et on le lave au benzène. On chasse ensuite le solvant et fractionne sous pression réduite.

Comme l'indique le tableau suivant qui résume les résultats obtenus, les rendements ne semblent pas être notablement influencés par la position du substituant sur le noyau dans le cas des α-méthyl et α-éthyl aminoacétals dérivant des trois toluidines. Ces rendements oscillent, en effet, entre 47 et 53 %.

Produit initial [formule (I)].				Constantes physiques.		
R.	R'.	Produit obtenu [formule (II)].	Formule brute.	Trouvé (F °C).	Littérature (F °C).	Rdt (%).
H	CH_3	Méthyl-2 indole	C_9H_9N	59	59	40
H	C_2H_5	Éthyl-2	$C_{10}H_{11}N$	46	46	35
(*o*) CH_3	CH_3	Diméthyl-2.7	$C_{10}H_{11}N$	35	35	49
(*o*) CH_3	C_2H_5	Éthyl-2 méthyl-7	$C_{11}H_{13}N$	29	Inconnu	48
(*m*) CH_3	CH_3	Diméthyl-2.6	$C_{10}H_{11}N$	84	86	48
(*m*) CH_3	C_2H_5	Éthyl-2 méthyl-6	$C_{11}H_{13}N$	65	Inconnu	51
(*p*) CH_3	CH_3	Diméthyl-2.5	$C_{10}H_{11}N$	115	115	53
(*p*) CH_3	C_2H_5	Éthyl-2 méthyl-5	$C_{11}H_{13}N$	81	Inconnu	47

Dans le cas des dérivés de la métatoluidine, la cyclisation est susceptible de fournir deux séries de dérivés suivant que la fermeture du cycle s'effectue en ortho ou en para par rapport au groupe méthyle. En fait, nous n'avons isolé que les indoles dialcoylés en 2.6 qui correspondent à la fermeture

du cycle sur le carbone situé en para du premier substituant sur le noyau benzénique.

Partant de l'orthotoluidine, nous avons, d'autre part, obtenu le diméthyl-2.7 indole avec un rendement de 10 % par chauffage avec l'acétal de l'aldéhyde α-bromopropionique à 150°. Ce résultat est en contradiction avec les conclusions de Räth (8) qui croyait avoir obtenu, dans ces conditions, la méthyl-2 dihydro-1.2 quinoléine.

En résumé, la cyclisation par le fluorure de bore des phényl aminoacétals α-substitués constitue une méthode générale permettant d'obtenir les indoles monosubstitués en α sur le noyau pyrrolique parmi lesquels, seuls les dérivés méthylés étaient d'un accès facile.

(1) R. Quelet et Mlle N. Vinot, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 909; Mlle N. Vinot, *Ann. chim.*, 3, 1958, p. 461-495.
(2) Wohl et Lange, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 40, 1907, p. 4727.
(3) Räth, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 57, 1924, p. 715.
(4) König et Buchheim, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 58, 1925, p. 2868.
(5) Janetzky, Verkade et Meerburg, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 66, 1947, p. 317.
(6) Blackhall et Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3916.
(7) R. Quelet et M. Chastrette, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2602.
(8) Räth, *loc. cit.*, p. 555.

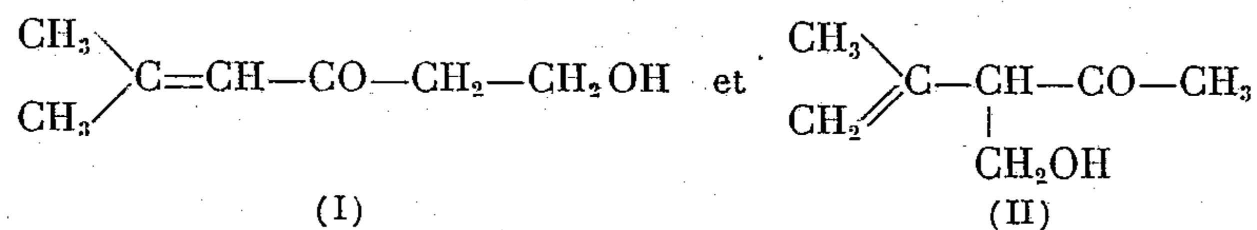
(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'oxyde de mésityle et du trioxyméthylène par la magnésie.* Note de M. **Joseph Wiemann**, Mme **Sa-Le-Thi Thuan** et Mlle **Dominique Ramé**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation mixte indiquée donne, en plus d'une aldolisation sur le groupement acétyle de l'oxyde de mésityle, un dérivé de la forme non conjuguée de l'oxyde de mésityle.

Dans une première Communication ([1]), nous avons montré que l'oxyde de mésityle condensé avec le trioxyméthylène en présence d'échangeurs d'anions vers 95°, donne le méthyl-2, pentène-2, -one-4, méthylol-5, (I); une étude plus détaillée a montré qu'il se produit dans une première phase de la réaction à côté de 10 % du dérivé (I), 30 % de méthyl-2, pentène-1, -one-4, méthylol-3, (II).

Les mêmes produits s'obtiennent par condensation avec la magnésie vers 75°, en quelques jours, mais le corps (I) est prépondérant (25 %) alors qu'il ne se forme que 20 % pour le dérivé (II).



La structure de ces composés a été déterminée par leurs constantes physiques. Plusieurs distillations successives à l'aide d'une colonne à grand pouvoir de séparation donnent :

(I) $É_{18}$ 108-110°; n_D^{26} 1,4760; d_4^{25} 0,9885 (d'où R. M. : 36,51 pour 35,60 calculé). Analyse : $C_7H_{12}O_2$: calculé %, C 65,59; H 9,44; trouvé %, C 65,75; H 9,31;

(II) $É_{18}$ 94,5-95°; n_D^{26} 1,4520; d_4^{25} 0,9751 (d'où R. M. : 35,42 pour 35,60 calculé). Analyse pour $C_7H_{12}O_2$: calculé %, C 65,59; H 9,44; trouvé %, C 65,56; H 9,61.

Le spectre infrarouge donne à côté de la bande OH (forte) à 3 330 cm^{-1} :

pour le produit conjugué (I) la raie du groupe carbonyle à 1 680 cm^{-1} et de la double liaison à 1 615 cm^{-1}, et une bande large de 815 à 835 cm^{-1} correspondant à une double liaison trisubstituée ([2]);

pour le produit non conjugué (II) la raie du groupe carbonyle à 1 705 cm^{-1} et la double liaison à 1 645 cm^{-1} de même que deux bandes, une très forte à 900 cm^{-1}, l'autre à 3 060 cm^{-1} caractéristiques du groupe $H_2C{=}C\langle$ ([3]).

Les deux composés isomères ont été caractérisés par leurs dérivés fonctionnels.

Dinitro-2.4 phénylhydrazones :

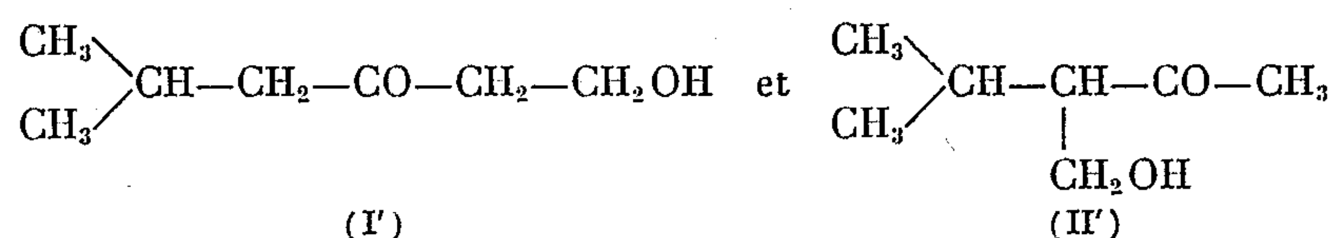
(I) F 132-134°, Rdt 35 %. Analyse : $C_{13}H_{15}O_4N_4$, calculé %, C 50,64; H 5,23; N 18,18; trouvé %, C 50,64; H 5,30; N 18,36.

(II) F 120-121°, Rdt 30 %. Analyse : $C_{13}H_{13}O_3N_4$, calculé %, C 53,79; H 4,86; N 19,30; trouvé %, C 53,55; H 5,19; N 19,38,
celle-ci s'est donc cyclisée en dérivé du pyrazole.

La semicarbazone se forme avec un rendement très faible inférieur à 5 %.

Semicarbazones : (I) F 235-237°; (II) F 223-224°.

L'hydrogénation catalytique des deux composés par le nickel de Raney donne les produits saturés $C_7H_{14}O_2$.



Le corps (I') correspond au produit conjugué (I) et donne : $\acute{E}_{18}$ 100-101°; n_D^{24} 1,4392; d_4^{20} 0,9427 (d'où R. M. 36,28 pour 36,07 calculé).

Le corps (II') correspond au produit (II); distillé grossièrement, il donne : $\acute{E}_{18}$ 100-101°; n_D^{24} 1,4346; d_4^{20} 0,9570 (d'où R. M. 35,50 pour 36,07 calculé). La dinitro-2.4-phénylhydrazine donne un dérivé F 120° (Rdt 55 %) pour le dérivé (I') et un dérivé F 109-110° pour le produit (II').

Analyse (dérivé II') : $C_{13}H_{15}O_3N_4$, calculé %, C 53,42; H 5,52; N 19,17; trouvé %, C 53,70; H 5,83; N 18,76.

Le dérivé (II') est donc aussi cyclisé en pyrazole substitué.

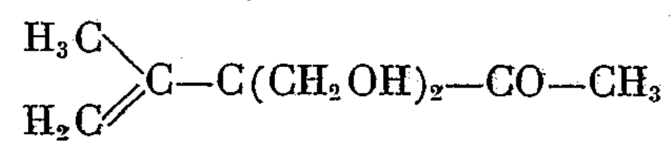
Le spectre infrarouge montre à côté de la bande OH à 3 330 cm^{-1} la présence d'une fonction cétone saturée [bande à 1 715 cm^{-1} pour les deux produits (I') et (II'), ainsi que la disparition totale des bandes caractéristiques des doubles liaisons des produits (I) et (II)].

Nous avons effectué l'oxydation par l'hypobromite de sodium sur les produits (II) et (II') après un test positif à l'hypoiodite de sodium, alors que ce test se révèle négatif pour les composés (I) et (I').

L'oxydation sur le composé non saturé (II) a conduit à un acide qui distille $\acute{E}_1$ 115°. Le spectre infrarouge montre en plus de la présence d'un acide une bande éthylénique à 1 652 cm^{-1}. Pour le composé (II') nous avons obtenu un acide qui cristallise, F 61-62°, que nous avons dosé par la soude N/10 en présence de phénolphtaléine. Nous obtenons une masse moléculaire de 133 g pour 132,16 g calculé; on donne F 64° pour l'acide α-isopropylhydracrylique ([4]). Analyse : $C_6H_{12}O_3$, calculé %, C 54,53; H 9,15; trouvé %, C 54,84; H 9,28.

Nous obtenons dans une deuxième partie de ces condensations mixtes, un produit cristallisé F 66-67°, dont le spectre infrarouge révèle la présence

de bandes à 1 705, 1 650, 3 050 et 910 cm^{-1}, la formule antérieurement proposée (1) doit être modifiée; sa structure est en réalité :



Une étude de structure par dégradation est en cours; les détails des opérations paraîtront dans un autre recueil.

(1) J. WIEMANN et Mme SA-LE THI THUAN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1552.
(2) E. G. HOFFMANN, *Ann. Chem.*, 618, 1958, p. 276.
(3) J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 723.
(4) E. E. BLAISE et A. LUTTRINGER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (3), 33, 1905, p. 648.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de cristaux de boehmite par microscopie et diffraction électroniques.* Note (*) de MM. **Herman Bosmans** et **Pierre Michel**, présentée par M. Jean Wyart.

La boehmite, γ AlOOH se trouve dans la nature sous forme de très petits cristaux [1] qui ne permettent leur étude aux rayons X que par la méthode des poudres. Les paramètres cristallins [2] et la structure [3], [4] de la boehmite ont été déterminés en admettant un arrangement des atomes analogue à celui de la lépidocrocite γ FeOOH.

La microdiffraction électronique, faite sur des cristaux isolés, nous a permis de confirmer les valeurs des paramètres cristallins ainsi que le groupe de symétrie.

La boehmite utilisée a été préparée par synthèse hydrothermale. Une solution d'aluminate de sodium donne spontanément un précipité de $Al(OH)_3$. 5 g de ce produit, lavé et centrifugé, sont chauffés à 350° avec 10 ml d'eau distillée dans une bombe pendant 5 h. Le produit obtenu a donné un diagramme Debye et Scherrer caractéristique de la boehmite; les raies très fines du diagramme indiquaient un produit bien cristallisé.

Examinée au microscope électronique, cette boehmite se présente sous la forme de prismes aplatis à base losange de 0,5 à 1 μ (*fig.* 1). Ces cristaux se disposent souvent à plat, perpendiculairement à l'axe du microscope, ce qui permet de mesurer les angles des losanges qui sont 75 et 105° environ. On trouve également des cristaux présentant d'autres orientations.

On peut obtenir, grâce à un diaphragme de sélection, un diagramme de diffraction électronique provenant d'un seul cristal. Une couche d'étain vaporisée sur la préparation, sert d'étalon interne [5] et permet de déterminer la valeur absolue des paramètres cristallins de la boehmite. Nous avons interprété les diagrammes correspondants à trois orientations différentes des cristaux, ce qui a permis de confirmer le groupe de symétrie D_{2h}^{17} *Amam* (n° 63) de la boehmite identique à celui de la lépidocrocite, de déterminer les trois paramètres *a*, *b*, *c*, et de trouver l'orientation des cristaux étudiés ainsi que les notations de leurs faces.

Dans les cristaux en losange (*fig.* 1), l'axe *a* [100] est dirigé suivant la grande diagonale et l'axe *c* [001] suivant la petite. L'axe *b* [010] est parallèle à l'axe du microscope. Ces cristaux présentent les formes { 010 } et { 101 }; parfois la forme { 100 }. La même photographie montre des cristaux à contour rectangulaire qui ont leur axe *b* [010] parallèle au plan de l'image.

La figure 2 représente une préparation recouverte d'une couche d'étain.

La figure 3 a été obtenue en ombrant une préparation avec du carbone sous une incidence de 30°. La forme de l'ombre portée par un groupe de cristaux de boehmite montre que, malgré les apparences de l'image, ces cristaux ont une forme de prisme à base losange.



Fig. 1. — (G × 43 000).

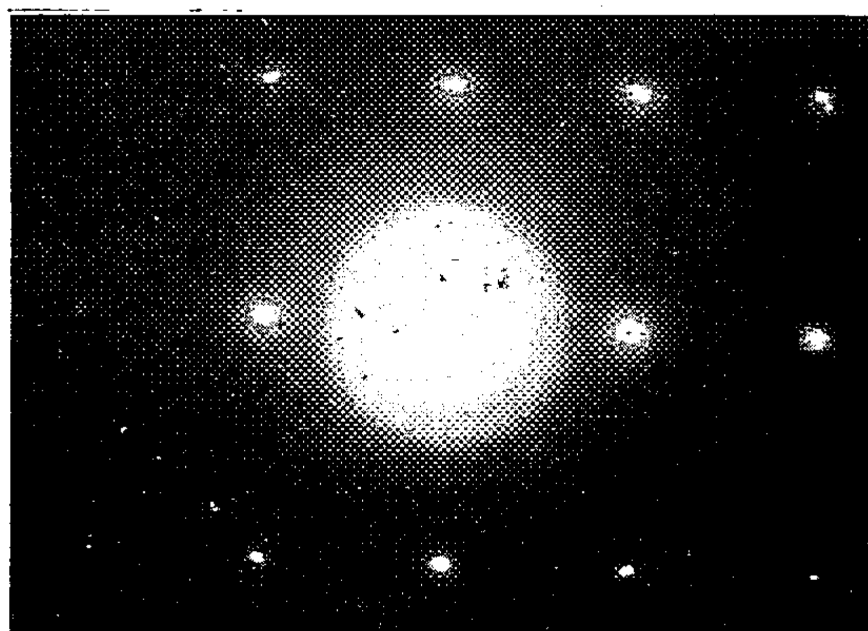


Fig. 4.

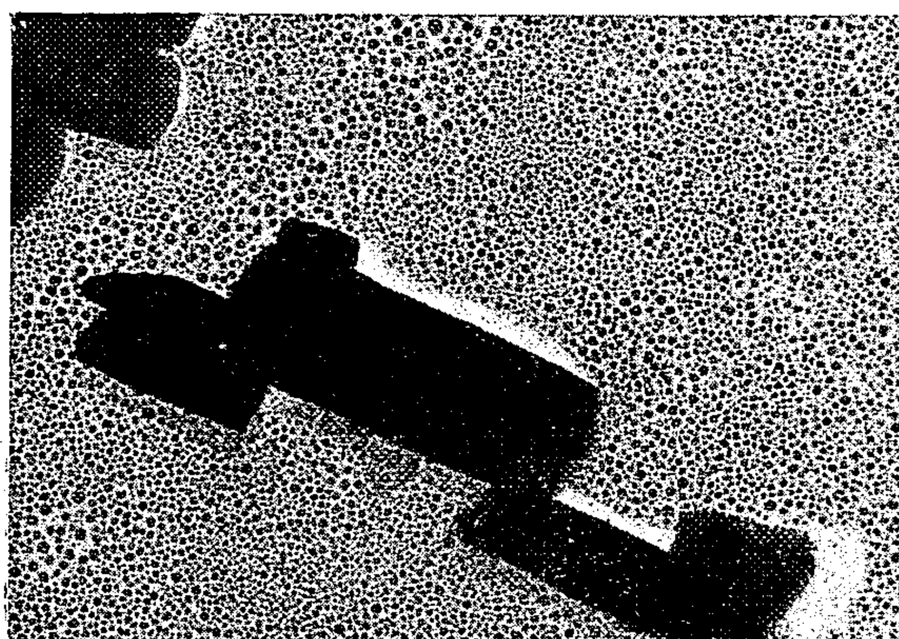


Fig. 2. — (G × 40 000).

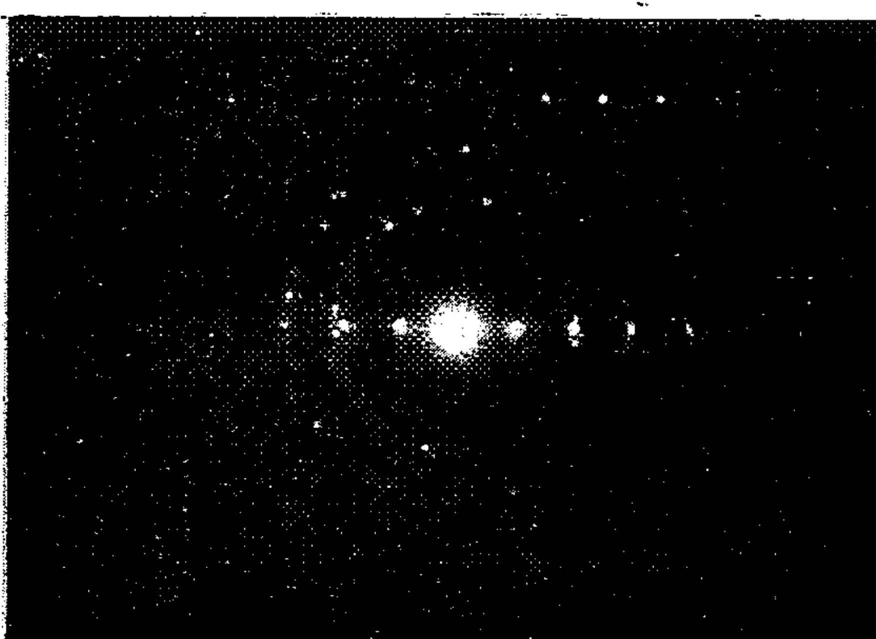


Fig. 5.



Fig. 3. — (G × 13 500).

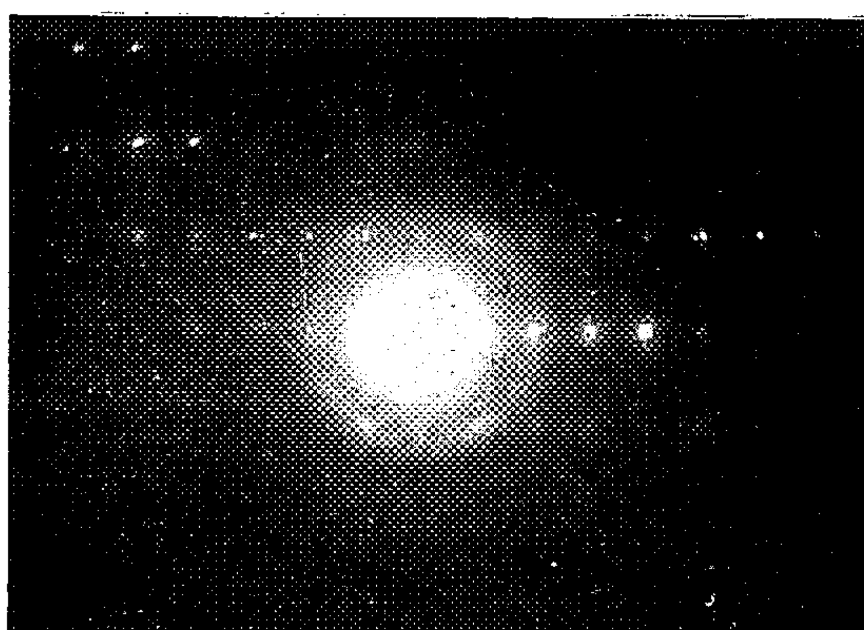


Fig. 6.

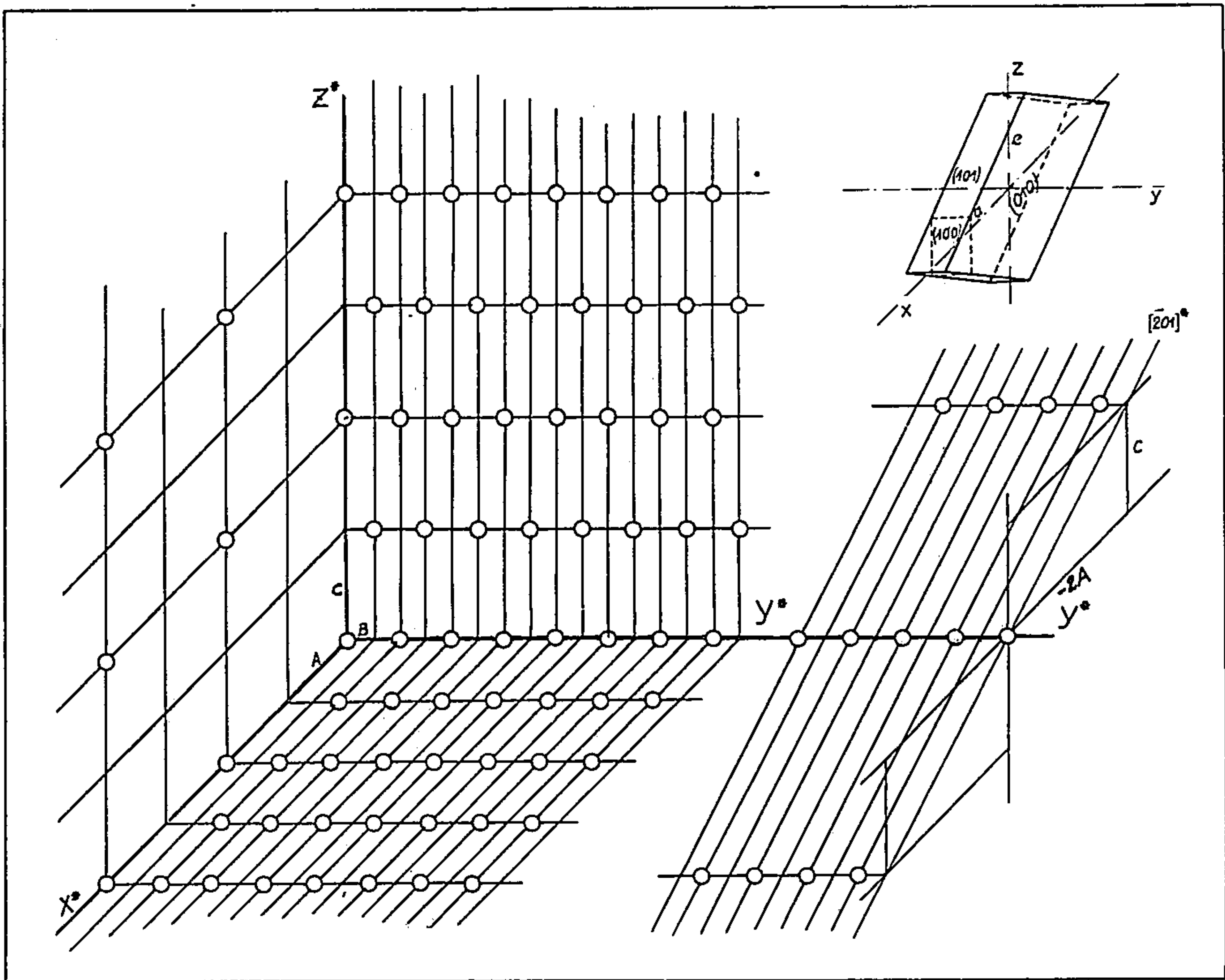


Fig. 7.

En adoptant les paramètres déterminés aux rayons X le diagramme de diffraction de la figure 4 s'interprète comme correspondant au plan (010)* du réseau réciproque. Seules les réflexions pour lesquelles $k=2n$ et $l=2n$ existent.

De même, la figure 5 obtenue avec un cristal à contour rectangulaire correspond au plan réticulaire (102)* du réseau réciproque. C'est un réseau de rectangles centrés; seules les réflexions avec $k+1=2n$ existent. Ce diagramme permet de déterminer le paramètre b.

L'orientation du cristal qui donne ce diagramme se retrouve fréquemment car elle correspond à 5° près à celle d'un cristal reposant par une face (101) sur le support.

La figure 6 est relative au plan réticulaire (001)* du réseau réciproque; seules les réflexions $k=2n$ sont présentes. A partir de ce diagramme on peut calculer les paramètres a et b.

La figure 7 représente le réseau réciproque du groupe de symétrie Amam. On a représenté les plans réticulaires correspondant aux diagrammes de diffraction observés.

La valeur des paramètres, moyenne de plusieurs mesures, présentant des écarts de 1 à 2 %, ainsi que celles obtenues par différents auteurs au moyen de rayons X, sont contenues dans le tableau suivant :

	I[2].	II[3].	III[4].	Diffraction électronique.
a(Å).............	3,78	3,69	3,69	3,68
b »	11,8	12,24	12,24	12,1
c »	2,85	2,85	2,86	2,86

Reichertz et Yost (II) ont inversé a et c.

Le bon accord des résultats confirme l'intérêt que présente l'emploi du microscope et de la microdiffraction électronique à l'étude des cristaux microscopiques isolés.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) J. de Lapparent, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1661.
(2) S. Goldsztaub, *Bull. Soc. franç. Min.*, 59, 1936, p. 348.
(3) P. P. Reichertz et W. J. Yost, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 495.
(4) W. O. Milligan et J. L. Mc Atee, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 273.
(5) M. Ross et C. L. Christ, *Amer. Mineralogist*, 43, 1958, p. 1157.

(Institut Agronomique Heverlee, Louvain, Belgique; Laboratoire de Minéralogie et Pétrographie, Strasbourg.)

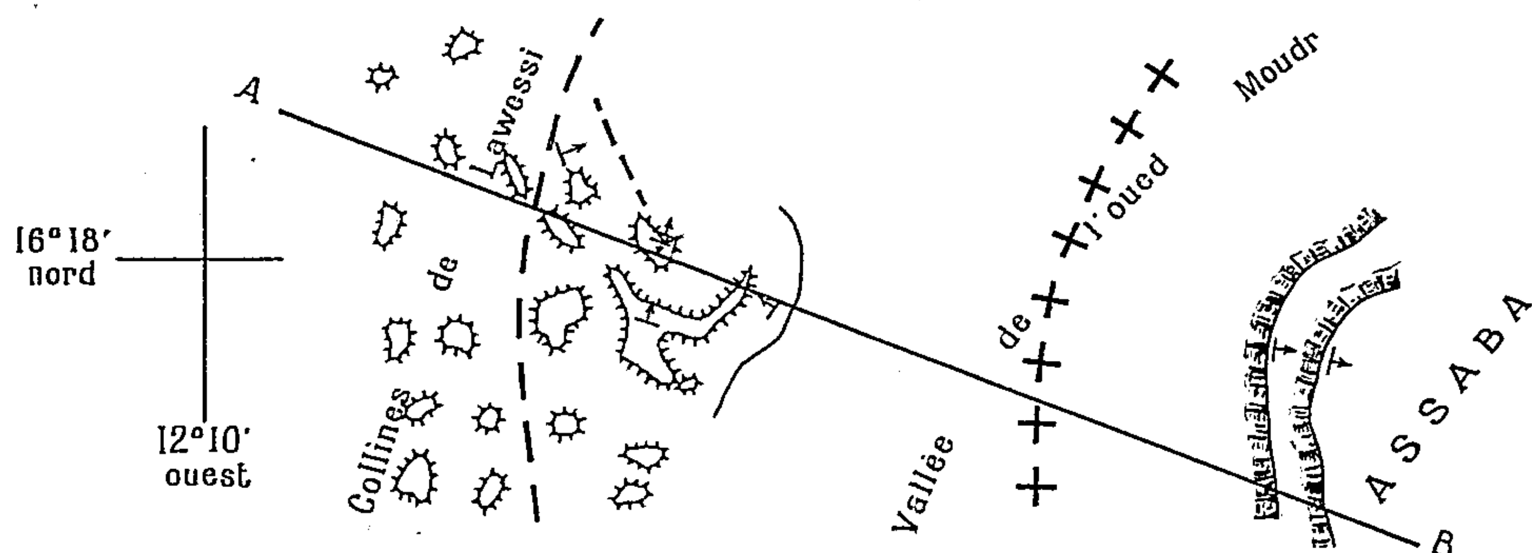
GÉOLOGIE. — *Nouvelles observations sur la position stratigraphique du « Falémien ».* Note (*) de M. **Jacques Delpy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans le Sud de la Mauritanie, la série type de la Falémé peut être interprétée comme un aspect « tectonisé » de formations infra-gothlandiennes.

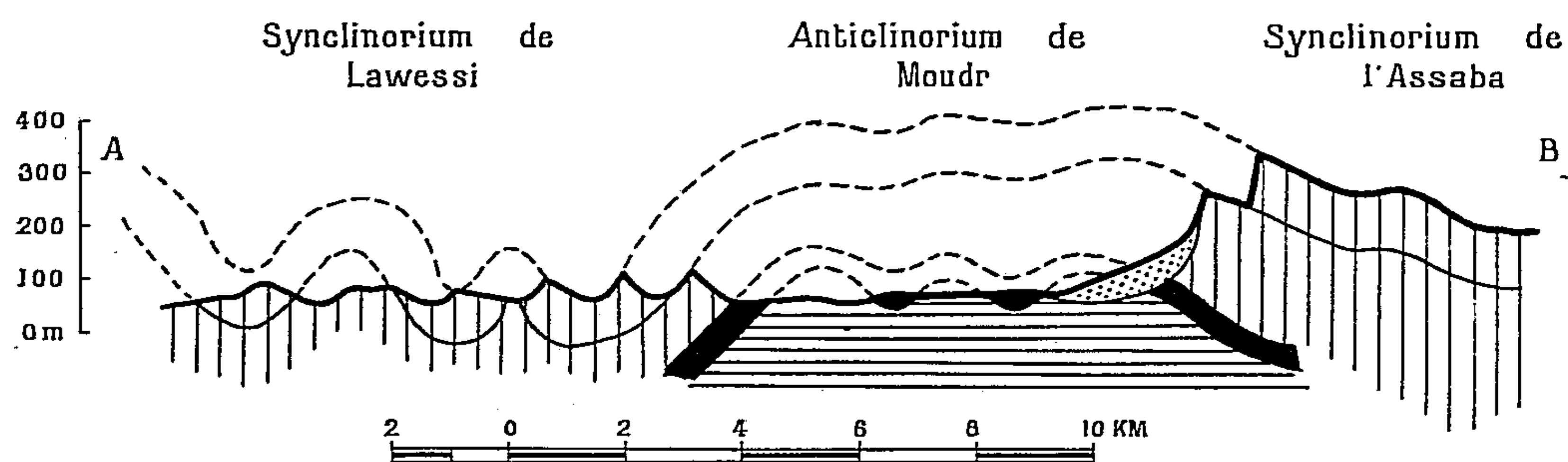
Les grès du Boundou, un des faciès caractéristiques du Falémien, définis par F. Jacquet et M. Nicklès ([1]), se prolongent vers le Nord, en continuité d'affleurement et de faciès par une chaîne de collines désordonnées longeant, à quelques kilomètres à l'Ouest, la falaise « primaire » de l'Assaba ([2]).

Le cours supérieur de l'oued Moudr (vers 12° 07′ O, 16° 18′ N) suit la dépression séparant ces deux ensembles. L'étude photogéologique de cette zone permet d'en établir la structure (*fig.*).

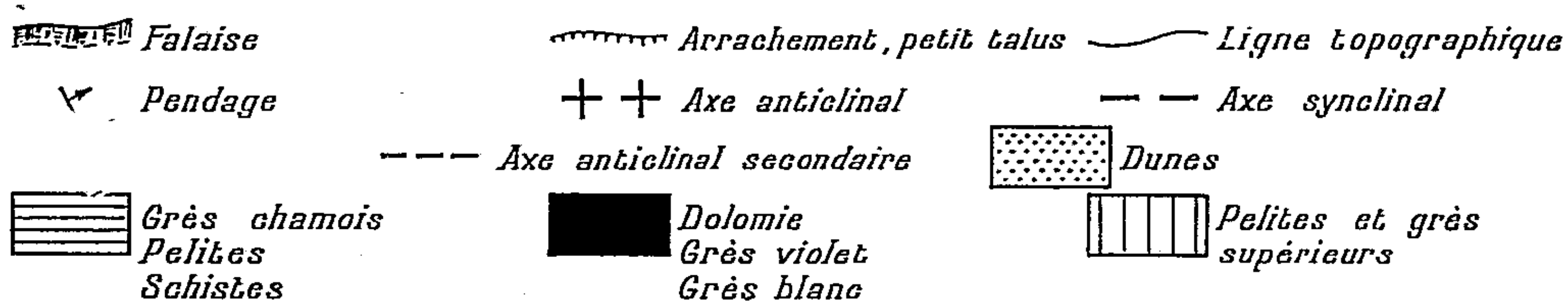
Esquisse photogéologique



Coupe structurale



Légende



Les collines de Lawessi à l'Ouest du croquis sont constituées de deux formations superposées de grès du Boundou, plissées, avec un net pendage (40°) et une fermeture synclinale. Vers l'Est, les pendages diminuent d'intensité et l'on passe à l'important anticlinal de Moudr, très évidé et colmaté. On voit, à l'extrême Est de la figure, le début du synclinal, orienté Nord-Sud, de l'Assaba, avec des pendages plus faibles (20°). Les falaises de l'Assaba sont trop ensablées pour qu'on puisse établir une coupe complète. On n'y distingue pratiquement, en ce point, que les deux puissantes formations de grès déterminant la double cuesta figurée sur le croquis. Cependant, la comparaison de la coupe du flanc ouest de l'anticlinal de Moudr avec la coupe des formations de la falaise, observées plus au Nord en des points favorables, montre un complet parallélisme (*voir* tableau).

Anticlinal de Moudr.				
Flanc Ouest.	Flanc Est.	Coupe type de la falaise.	Numéros des formations [3].	
		Grès chamois et schistes	2	
Grès chamois et schistes Grès quartzites violet fin et blanc grossier, faible épaisseur	Dunes masquant les affleurements	Pélites et grès Grès quartzite grossier blanc		
		Grès quartzite fin : 1 m	2	
		Violet : 1 m	2	Cambrien
Dolomies = faible épaiss.		Dolomies : 5-15 m	3	
Pélites et grès en plaquettes (certains bancs plus épais montrent de la glauconie) : 250 m		Pélites et grès : 50 m	4	
	Grès tendres	Grès tendres : 100 m	5	
Grès en gros bancs : 50 m	Grès durs massifs : 50 m	Grès durs massifs : 50-100 m	6	
?	?	Grès à Tigillites (parfois absents) : 50 m	7	Ordovicien
Grès en gros bancs : 50 m	Grès en gros bancs : 100 m	Grès en gros bancs : 100 m	8	

Il convient toutefois de noter que :

— la structure de Moudr a été schématisée; il s'agit en fait de trois grandes structures plissotées, deux synclinoriums encadrant un anticlinorium. On rencontre, dans la dépression de Moudr, quelques affleurements de dolomies et de grès violets, cœur de petits synclinaux;

— toutes les formations du flanc ouest de l'anticlinorium de Moudr montrent une tectonisation poussée (presque une mylonitisation), et des filons et filonnets de quartz laiteux, parfois même dans les grès des placages, et plus rarement des cristaux d'oligiste spéculaire.

Le synclinal de Lawessi permet des observations analogues à celles faites antérieurement à Touijigjigt [4]. Mais les formations supérieures de la série, absentes à Touijigjigt, sont conservées dans le synclinal de Lawessi

qui est plus profond (pendages de 40° au lieu de 10°); elles y sont également plus plissées, si bien que l'aspect des grès est tout à fait modifié.

Dans l'échelle stratigraphique du Tagant ([3]), on voit que toutes ces formations se placent dans la partie supérieure du complexe de base et dans l'Ordovicien. La formation 8, immédiatement sous le Gothlandien daté, pourrait même être de l'Ordovicien tout à fait supérieur.

Cette attribution à l'Ordovicien des grès du Boundou de Lawessi ne doit cependant pas être généralisée : le « faciès Boundou » n'est, selon nous, qu'un faciès de dynamométamorphisme qui peut apparaître dans des grès plus anciens.

(*) Séance du 5 octobre 1959.

([1]) F. Jacquet et M. Nicklès, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1163.

([2]) L. Renaud, *Le Précambrien du Sud-Ouest de la Mauritanie et du Sénégal oriental* (*Thèse*, 28 juillet 1958, Clermont-Ferrand, p. 53).

([3]) J. Delpy, *Bull. Soc. géol. Fr.* (sous presse).

([4]) C. Bense et J. Delpy, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2388.

(*Service de Géologie et Prospection minière de Dakar.*)

GÉOLOGIE. — *L'Ordovicien de la Meseta côtière marocaine, à l'Est de Casablanca.* Note (*) de MM. **Jacques Destombes**, **Pierre Hupé** et **André Jeannette**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La découverte de trilobites permet de subdiviser l'Ordovicien à l'est de Casablanca où sa puissance est d'environ 1100 m. L'Arenig probable, le Llandeilo et le Caradoc sont reconnus. Le faciès de ses termes supérieurs, différent de ceux du Maroc central et de la Meseta côtière au sud de Casablanca, évoque des changements paléogéographiques et des mouvements anté-caradociens.

L'attribution au Cambrien moyen des « schistes de Bouznika » (1) restreint considérablement, à l'Est de Casablanca, l'extension des formations attribuées antérieurement à l'Ordovicien sans preuves paléontologiques et modifie en partie les premières attributions stratigraphiques proposées par M. G. Lecointre il y a plus de trente ans (2).

La découverte de nouveaux points fossilifères, jointe au levé détaillé de la carte au 1/50 000e, permet de localiser l'Ordovicien en deux secteurs géographiquement distincts : d'une part la basse vallée de l'oued Arrimène et la bande côtière entre oued Nefifik et oued el-Oql, d'autre part le cours moyen de l'oued Nefifik entre Ank-el-Jemel et la route Casablanca-Ben-Slimane (ex-Boulhaut). Cette dernière région, malgré ses complications tectoniques, permet le relevé d'une coupe complète depuis l'Acadien (quartzites et grès ferrugineux d'Ank-el-Jemel) jusqu'au Gothlandien.

En se basant sur des coupures essentiellement lithologiques, on est amené à y distinguer quatre séries, de bas en haut, à partir de l'horizon d'Ank-el-Jemel :

1. La série du *Chabet-el-Oukaref* (550 m), essentiellement schisteuse, montre à la base des schistes gris-noir hypermicacés (muscovite) dont les joints de stratification forment des surfaces moutonnées; ces schistes, épais de 200 m, bien visibles sur la rive droite de l'oued Nefifik, entre le Chabet-bou-Mahamaza et le Chabet-el-Ateuch, sont suivis vers le haut par 10 à 15 m de quartzites roses, puis par une série schisteuse fine, en petits bancs, qui nous a livré (en $x = 332$, $y = 334{,}4$; feuille Boulhaut 1/50 000e), dans sa partie terminale : *Colpocoryphe* cf. *aragoi* Rouault, *Illænide* indét., *Aristocystis* sp.

2. La série de *Sidi-Khriali* (200 m), très caractéristique, est formée d'une succession de schistes, psammites et quartzites surmicacés, souvent versicolores où les teintes bleues, rouges et vert pomme prédominent; son aspect est rubané et les traces de pistes et d'arénicoles y abondent. Quelques intercalations schisteuses à la partie supérieure contiennent des miches calcaires à Cystidés, tandis que des psammites bleus et rouges ont livré, dans l'oued Bouznika (en $x = 339{,}5$, $y = 354{,}7$, feuille Bouznika), *Para-*

colpocoryphe dubia n. gen. n. sp., associé à des Cystidés. Bien observable à proximité du marabout de Sidi-Khriali ($x = 326{,}75$, $y = 333$), ainsi que le long de la rive gauche de l'oued Nefifik (331,5-332), cette série est également bien représentée dans l'oued Bouznika (près de sa rencontre avec l'aqueduc du Fouarat) et plus en amont (bled el Besbas et bled Lahsène).

3. La série des *Oulad-el-Bahloul* (160 m) gréso-quartzitique, fait suite aux termes supérieurs de la série de Sidi-Khriali; on y rencontre des quartzites roses vitreux, à intercalations gréseuses fossilifères contenant (en $x = 332{,}10$, $y = 331{,}35$) *Placoparia* cf. *zippei* Bœck, *Colpocoryphe* cf. *aragoi* Rouault, *Synhomalonotus fedalensis* n. sp., *Calymenella marocana* n. sp., *Calyx* sp., *Aristocystis* sp., *Orthis* cf. *budleighensis*, suivis d'un horizon de minerai de fer oolithique de 5 à 10 m de puissance, particulièrement développé sur le flanc sud du plateau des Oulad el Bahloul dominant l'oued Nefifik; viennent ensuite des grès blancs violacés en petits bancs, des quartzites blancs et roses à surface taraudée (corniche du plateau des Oulad-el-Bahloul), renfermant des Cystidés et des *Orthis*, puis des grès tendres, des grès ferrugineux grossiers rubanés et des quartzites massifs blancs, sans litage apparent.

4. La série gréso-quartzitique supérieure ou série du *Kef-el-Hammam* (150 m) débute par un niveau-repère très précieux et très constant dans toute la région, fait de grès ferrugineux rubanés grossiers dont certains niveaux constituent une véritable lumachelle de grands lamellibranches du genre *Modiolopsis*, à tests ferruginisés; ce niveau est surmonté d'un horizon de minerai de fer oolithique siliceux dont l'exploitation fut tentée au Kef-el-Hammam et au Feddan-Taba, sur la rive droite de l'oued Nefifik; cet horizon ferrugineux a fourni ($x = 337{,}6$, $y = 331{,}350$) plusieurs exemplaires de *Cryptolithus grenieri* Berg., ainsi qu'un pygidium pouvant se rapporter (?) à *Calymenella boisseli* Berg. Il est surmonté par des grès quartziteux blancs et roses à stratifications entrecroisées contenant des niveaux de galets aplatis de taille de l'ordre du décimètre, faits de fragments de minerai de fer oolithique. Des traces de *ripple-marks* et des rubanements hématitiques caractérisent, d'autre part, ces grès quartziteux. On y rencontre également des schistes gréseux tendres et microconglomératiques, des grès rouges micacés finement lités qui ont livré (en $x = 337{,}55$, $y = 331{,}10$) : *Calymenella* cf. *boisseli* Berg., *C.* cf. *bayani* Trom. et Lebesc, *C. destombesi* n. sp., *Phacopidina* (*Dreyfussina*) cf. *exophtalma* Dreyfuss, *Dalmanitina* sp., *Orthis* sp., *Orthoceras*, sp., Gastéropodes, Bryozoaires; au-dessus viennent des quartzites roses conglomératiques, des grès quartzeux lités, fins, montrant vers leur sommet une surface taraudée, des grès micacés à *sole markings*, conglomérats intraformationnels et des quartzites terminaux, d'abord blancs et finement lités, puis bleus à la partie supérieure et en bancs d'une vingtaine de centimètres d'épaisseur.

Vient ensuite la série schisteuse du Gothlandien (série de l'Aïn-Marseta) qui sera décrite ultérieurement.

Bien qu'aucune faune graptolithique n'ait encore été rencontrée dans l'Ordovicien à l'Est de Casablanca, on peut, à l'aide des seuls Trilobites, tenter de dater les séries précédentes.

La série du *Chabet-el-Oukaref*, sans fossiles dans sa partie inférieure, doit représenter l'Arenig [celui-ci a en effet été bien caractérisé, à l'Ouest de Casablanca, par M. Gigout (3) grâce à des graptolithes]; sa partie supérieure avec *Illænus* sp. et *Colpocoryphe* cf. *aragoi* Rouault pourrait appartenir déjà au Llanvirn.

Paracolpocoryphe dubia n. gen. n. sp., qui se rapproche de *Colpocoryphe grandis* Snajdr, n'apporte pas de précision pour dater la série de *Sidi-Khriali.*

La série des *Oulad Bahloul* n'a livré aucune faune franchement caractéristique, mais l'association faunique tend à en faire probablement du Llandeilo inférieur ou moyen.

La série du *Kef-el-Hammam* a livré une association de Trilobites semblable à celle des grès du Glauzy de la Montagne Noire; son faciès et sa faune sont ainsi à paralléliser avec celui du Caradoc de cette région décrit par M. Dreyfuss (4).

Le faciès des schistes d'Ouljet-bou-Khemis, qui caractérise le Llandeilo supérieur dans l'anticlinorium de Khouribga-Oulmès (Maroc central) n'est pas représenté ici. La série caradocienne du Kef-el-Hammam, marine, pourrait représenter un faciès littoral de transgression avec peut-être lacune du Llandeilo supérieur. Son aspect détritique, grossier, parfois conglomératique, pourrait venir à l'appui de cette hypothèse. Notons par ailleurs que dans le Maroc central, le Caradoc a livré une faune trilobitique très proche de la nôtre (5). Par contre, au Sud-Ouest de Casablanca, M. Gigout (3) a mis l'accent sur l'absence d'Ordovicien moyen et supérieur, le Gothlandien reposant en concordance sur une série schisto-gréseuse du Llanvirn inférieur.

Ainsi s'affirment l'originalité des dépôts de l'Ordovicien supérieur à l'Est de Casablanca, et un mouvement de transgression, qui sont peut-être en relation avec une phase tectonique antécaradocienne.

(*) Séance du 12 octobre 1959.
(1) J. Destombes et A. Jeannette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2912.
(2) *Mém. Soc. Sc. natur. Maroc*, n° 14, 1926.
(3) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2738.
(4) *Mém. Soc. géol. Fr.*, n° 58, 1948.
(5) G. Choubert, P. Hupé, W. Van Leckwijck et G. Suter, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 392.

(*Service géologique du Maroc, Rabat et Laboratoire de Géologie de la Sorbonne, Paris.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Orogenèse et minéralisations « pyrénéennes ».* Note (*) de M. **Jacques Bertraneu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La localisation de certains gîtes métallifères pyrénéens (Pb-Zn-Cu) à la couverture secondaire implique une activité métallogénique d'âge « pyrénéen » *s. l.* Certains des facteurs structuraux régionaux semblent avoir en partie conditionné non seulement la mise en place de gîtes hercyniens, plus classiquement connus ([1]), mais aussi ces gisements d'âge « pyrénéen » par un « rejeu » à cette époque.

La reconnaissance de certains gîtes métallifères du versant Nord des Pyrénées nous a permis de constater l'âge secondaire certain de leur environnement et de dégager quelques hypothèses de travail en ce qui concerne le contrôle de ces minéralisations. Dans le cadre de cette Note, nous nous limiterons à la description de quatre d'entre eux.

1° *Sau-Col de la Lauze* (Montferrier-Ariège) (feuille « Foix » n° 253, quart. Nord-Est, $x = 553{,}5$, $y = 66{,}3$). — Il s'agit d'un « gîte de fracture », typiquement BPG, encaissé dans les brèches sédimentaires et les horizons calcaréomarneux du Cénomanien, qui, transgressif et discordant, arrive ici à quelques centaines de mètres du front septentrional du massif paléozoïque Nord-pyrénéen du Saint-Barthélémy ([1]). Les différents points minéralisés connus jusqu'à présent se disposent suivant une ligne Est-Ouest de plusieurs kilomètres flanquant immédiatement au Nord le front du massif du Saint-Barthélémy.

2° *Lourdios* ([1]) (Basses-Pyrénées) (feuille « Mauléon », quart. Sud-Est, $x = 354{,}2$, $y = 90{,}2$). — Les calcaires aptiens du flanc sud-est du Signal d'Arette montrent de petites fractures, de direction générale N-O-S-E, minéralisées en calcite et chalcopyrite.

3° *Arette* ([2]) (Basses-Pyrénées) (feuille « Mauléon », quart. Sud-Est, $x = 352{,}8$, $y = 91{,}9$). — A 2 km au Sud-Est du village d'Arette, le flanc occidental de la petite vallée du ruisseau Laboo montre une alternance de calcaires massifs et de marnes de l'Albien. Cette série est recoupée par trois fractures de direction générale Nord 20° Ouest, à remplissage calciteux de l'ordre de 1 m de puissance; la galène y apparaît très irrégulièrement répartie.

4° *Saint-Engrâce* (Basses-Pyrénées). — On sait que la haute-vallée du Gave de Saint-Engrâce correspond à un grand accident Est-Ouest qui, depuis la région des Eaux Chaudes (vallée d'Ossau), flanque au Nord la zone primaire axiale qui s'ennoie progressivement sous sa couverture sénonienne (pic d'Anie); au Nord de l'accident et séparé de lui par une étroite bande triasique, le massif d'Igounce ramène au jour le diverticule frontal de la zone axiale qui était ennoyé depuis le flanc oriental de la vallée d'Aspe ([3]).

De part et d'autre de cet accident, et à environ 2 km à l'Ouest du village de Saint-Engrâce, se juxtaposent deux minéralisations : au Sud, un gîte

de fracture, à pyrite-galène, dans les calcaires campaniens, couverture transgressive de la zone axiale, (près du pont de Renne, sur un affluent de rive gauche du Gave de Saint-Engrâce); au Nord, une minéralisation métasomatique en giobertite dans les calcaires et dolomies du Muschelkalk (droit au Nord des Gorges de Kakuetta, sur le flanc septentrional de la vallée du Gave de Saint-Engrâce).

Interprétation. — De nombreux autres gîtes Pb-Zn-Cu ont été reconnus dans la couverture secondaire du versant Nord des Pyrénées et seront l'objet d'un examen plus approfondi dans les jours à venir. Signalons, en particulier, les filons pyriteux d'Hourat (Basses-Pyrénées) dans les calcaires aptiens, les amas barytine-cuivre gris-chalcopyrite-galène du Trias du bord septentrional de massif paléozoïque Nord-pyrénéen de l'Arize (Ariège).

Ainsi, on connaît actuellement diverses minéralisations dans des horizons s'étageant du Muschelkalk au Campanien. Si la métasomatose en giobertite, connue seulement dans le Trias, peut rester dans le cadre d'une métallogénie tardi-hercynienne ([4]), ([5]), on est amené pour les autres minéralisations à invoquer une activité métallogénique directement liée à l'orogenèse « pyrénéenne » *s. l.*, dont certaines manifestations seraient au moins post-cénomaniennes et même post-sénoniennes.

Quelles que soient les hypothèses présentables en ce qui concerne la genèse de ces différents gîtes (hydrothermalisme, remaniement « téléthermal », etc.), l'étude de la localisation de ces gîtes amène à des considérations structurales d'un caractère assez général. En effet, la plupart de ces minéralisations se voient localisées au voisinage immédiat, soit du front de la zone axiale primaire, soit de la bordure des massifs primaires nord-pyrénéens (Arize-Saint-Barthélémy); si l'on considère qu'une grande partie des gîtes encaissés dans le socle hercynien se dispose de même contre ces grands accidents, on est en droit de penser que ce front et ces bordures — dont l'individualisation dès l'Hercynien est assez bien étayée par la paléographie du secondaire ante-crétacé supérieur et dont le rejeu « pyrénéen » est flagrant — ont joué un rôle métallogénique important à chaque orogenèse. Ainsi, ces accidents de caractère « profond » et jamais complètement cicatrisés semblent avoir juxtaposé gîtes « hercyniens » et gîtes « pyrénéens » : il est vraisemblable d'ailleurs que certains gîtes localisés dans le socle, de par leur analogie avec les minéralisations « pyrénéennes » (simplicité de la paragenèse, par exemple), relèvent de la métallogénie « pyrénéenne », et ont été localisés dans celui-ci lors de son rejeu « cassant »; une analyse structurale fine des fractures-pièges elles-mêmes permettra de faire avancer le problème.

Conclusion. — Parmi les facteurs régionaux qui semblent avoir conditionné la mise en place de minéralisations d'âge « pyrénéen » dans la couverture secondaire du versant nord des Pyrénées, le rejeu des grands accidents du socle, vraisemblablement déjà responsables de certains gîtes

hercyniens, représentés par le front de la zone axiale et certaines bordures des massifs nord-pyrénéens, semble avoir joué un rôle déterminant : les minéralisations « pyrénéennes » sont d'autant plus importantes que le voisinage immédiat du socle et de ces accidents a pu, par leur rejeu, assurer une tectonique cassante même dans la couverture (Sau-col de la Lauze, Saint-Engrâce).

Il est très probable enfin que le rejeu cassant « pyrénéen » du socle lui-même, *a fortiori* plus intense, a localisé dans ce socle, et à partir des mêmes grands accidents régionaux, des gîtes du même âge, pour l'instant plus difficiles à séparer des gîtes proprement hercyniens.

Ainsi, l'histoire métallogénique des Pyrénées s'inscrit de façon plus nuancée dans le cadre géologique de la chaîne.

(*) Séance du 12 octobre 1959.
(1) M. Casteras, *Bull. Carte géol. Fr.*, 37, n° 189, 1933.
(2) Visité en compagnie de J. P. Destombes.
(3) M. Casteras, *XIXe Congrès Géol. Intern.*, Section XIII, 1952.
(4) J. P. Destombes, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 6, 1956, p. 461.
(5) G. Guitard, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1954, p. 172.

(*Bureau de Recherches Géologiques, Géophysiques et Minières.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Variations diurnes et annuelles des amplitudes normalisées des débuts brusques d'orages magnétiques à Tamanrasset.* Note (*) de M. **Jean-Louis Bureau**, présentée par M. Charles Maurain.

Les débuts brusques (S. S. C.) retenus pendant les années 1950 à 1956 [*voir* le critère dans une Note précédente (1)] sont maintenant étudiés sur les enregistrements Lacour de Tamanrasset au point de vue de leur amplitude.

Méthode de mesure. Normalisation. — On désignera par ΔH, ΔD, ΔZ, les valeurs en γ des déviations maximales des trois composantes H, D, Z du champ magnétique terrestre, mesurées à partir des valeurs qui précèdent immédiatement le début de l'orage. On ne s'occupera pas de la déviation pointe à pointe A (*fig.* 1) et des maximums qui pourraient se produire après les dix premières minutes. Il est à noter que pour un orage donné, les maximums des trois composantes ne se produisent généralement pas au même instant.

Le but de cette étude est de mettre en évidence un contrôle local sur les variations diurnes et annuelles des amplitudes et d'éliminer les grandes différences d'intensité qui existent à l'échelle mondiale entre deux orages et qui ont des origines essentiellement extérieures au globe.

Les variations portent donc sur des rapports qui normalisent les amplitudes : autonormalisation de la forme $\Delta D/\Delta H$, normalisation $\Delta Z/N$, $\Delta D/N$, $\Delta H/N$ par un nombre N caractérisant l'orage, à l'échelle mondiale. N peut être obtenu en faisant la moyenne des $\Delta_i H$ enregistrés à des stations non équatoriales de basse latitude où la variation diurne des amplitudes des débuts brusques est faible (2). Les stations utilisées ici sont :

	λ.	φ.	Λ.	Φ.
Apia	$+188°14'$ (E)	$-13°48'$ (S)	$+260°,2$	$-16°$
Vassouras	$+316°21'$ (E)	$-22°54'$ (S)	$+23°,9$	$-11°,9$
Elisabethville	$+27°28'$ (E)	$-11°39'$ (S)	$+94°,1$	$-12°,7$

Ces stations sont réparties en longitude et doivent donner un N exempt de variation diurne. Par contre, elles sont toutes dans l'hémisphère Sud. Les conséquences en sont discutées au sujet de la variation annuelle.

Variations diurnes. — Elles ne concernent que les S. S. C. à ΔH positif. Les points représentatifs des orages pris individuellement sont assez dispersés par rapport à la valeur horaire moyenne correspondante. Pour minimiser les sauts qui pourraient provenir d'une heure où il y a peu d'orages, les points des graphiques relatifs à une heure donnée ont été obtenus en faisant la moyenne des valeurs des débuts brusques de l'heure considérée, pondérées 2, et des débuts brusques de l'heure précédente et suivante, pondérées 1.

1° La variation diurne de $\Delta Z/N$ (*fig.* 2) est obtenue à partir de 88 débuts brusques, les ΔZ sont tous négatifs. Elle présente un minimum net à 14 h locale géomagnétique (L. M.) et se rapproche beaucoup de la variation diurne de la composante verticale ([3]), mais avec une avance de 2 ou 3 h.

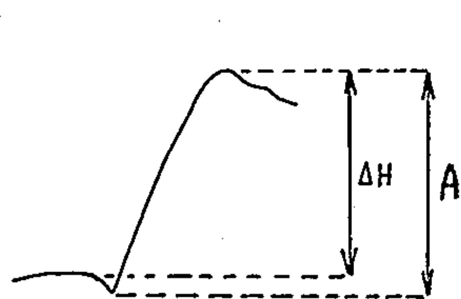


FIGURE I
Mesure des ΔH, ΔD, ΔZ

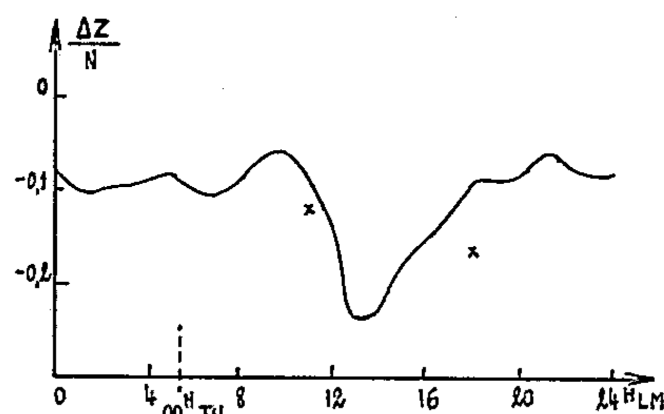


FIGURE II
Variation diurne pondérée de $\frac{\Delta Z}{N}$

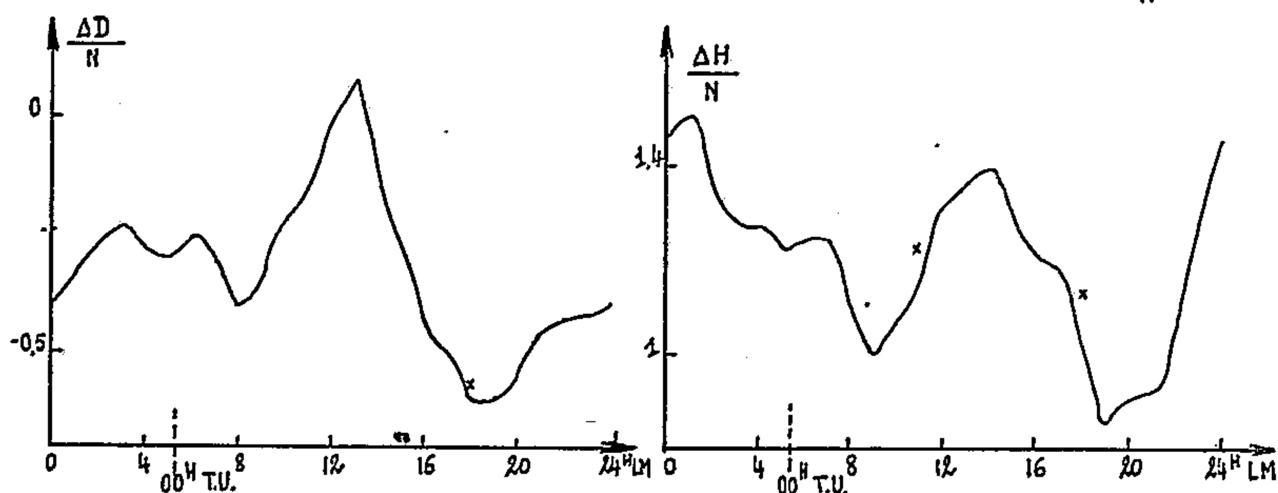


FIGURE III
Variation diurne pondérée de $\frac{\Delta D}{N}$

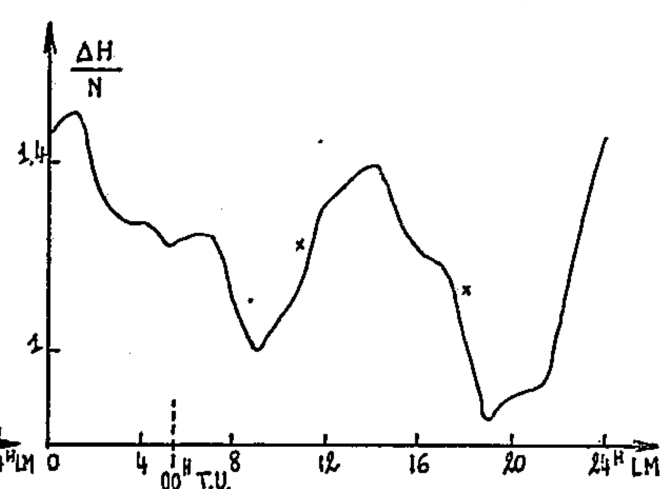


FIGURE IV
Variation diurne pondérée de $\frac{\Delta H}{N}$

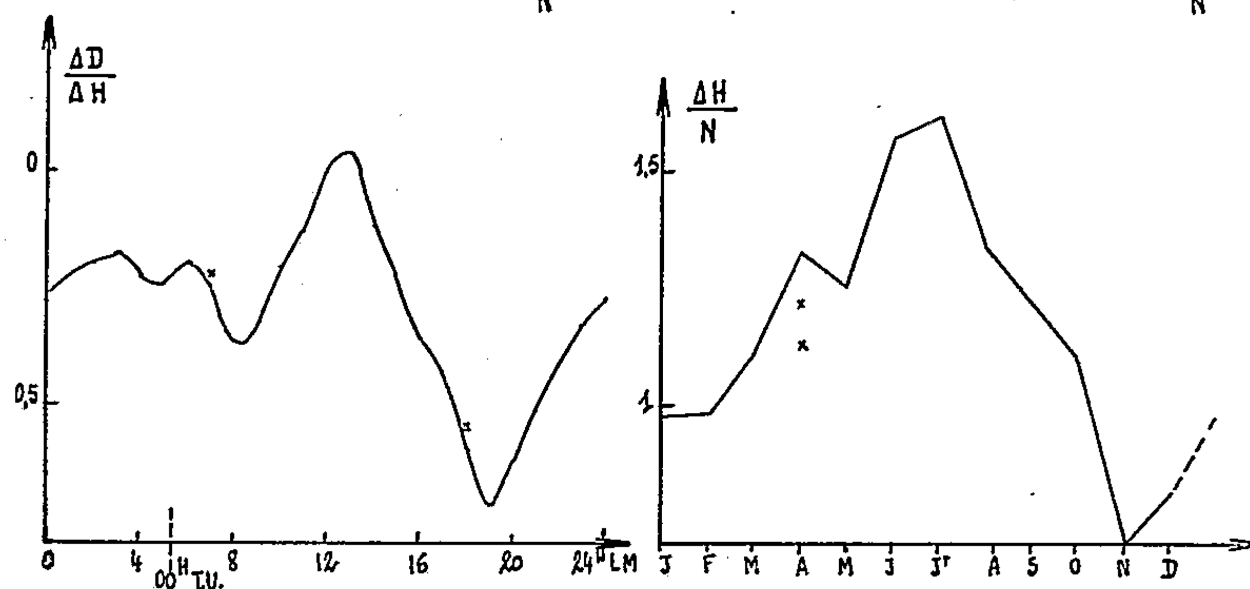


FIGURE V
Variation diurne pondérée de $\frac{\Delta D}{\Delta H}$
× orages à ΔH négatif.

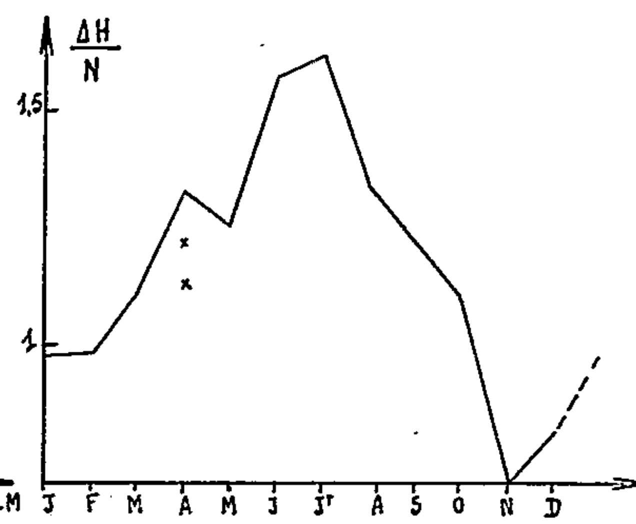


FIGURE VI
Variation annuelle non pondérée de $\frac{\Delta H}{N}$

2° La variation diurne de $\Delta D/N$ (*fig.* 3) est obtenue à partir de 87 débuts brusques. Elle présente un maximum vers 13 h et un minimum vers 19 h (L. M.). Elle est de sens opposé à celui de la variation de D.

3° La variation diurne de $\Delta H/N$ (*fig.* 4) est obtenue à partir de 82 débuts brusques. Elle ne présente aucune analogie avec la variation de H mais rappelle celle de $\Delta D/N$. Il ne faut pas perdre de vue que ces variations sont algébriques et que le maximum à 13 h de la variation diurne de $\Delta D/N$

correspond en valeur absolue à un minimum. On voit donc que la composante horizontale $\Delta\vec{\mathcal{H}}$ du vecteur perturbation effectue une rotation au cours de la journée. Cette rotation apparaît peut-être plus clairement en considérant la variation de ΔD/ΔH (*fig.* 5) mais elle est difficile à préciser étant donné que le vecteur perturbation ne garde pas la même direction au cours d'un même début brusque et que le maximum de ΔH ne se produit pas au même instant que celui de ΔD.

Variations annuelles. — Elles portent sur les mêmes débuts brusques que ceux des variations diurnes. Les courbes ne sont pas pondérées. Pour ΔZ/N, et ΔD/N, on ne peut pas parler de variation annuelle proprement dite. Par contre, la variation annuelle de ΔH/N (*fig.* 6) présente une amplitude plus importante que celle de la variation diurne avec un maximum en juillet et un minimum en novembre. Elle n'a aucune analogie avec la variation annuelle de l'agitation magnétique qui a ses maximums aux équinoxes. Mais il ne faut pas perdre de vue que ΔH/N donne les variations relatives d'une station par rapport à d'autres stations et élimine les variations communes à toutes les stations. Dans le cas présent, c'est la variation d'une station de l'hémisphère Nord, Tamanrasset, relativement à des stations de l'hémisphère Sud. *A priori*, on pouvait prévoir qu'aux équinoxes où les deux hémisphères ont les mêmes propriétés, la variation annuelle ne présenterait pas d'extremum. Mais le résultat établi est que les débuts brusques ont une amplitude relative plus grande sur l'hémisphère qui est en été.

Il est à noter que la variation annuelle de ΔH/N rappelle la variation annuelle des coefficients ω_i de J. Bartels (4), qui doivent mesurer la radiation du soleil et ont un lien avec l'ionosphère.

Début à ΔH *négatif.* — Au cours de la période étudiée, trois orages à ΔH négatif ont été relevés. La norme N n'a pu être établie que pour deux d'entre eux. Les différentes valeurs algébriques qui leur correspondent ont été indiquées par des croix sur les graphiques. Vu la dispersion, elles ne sont pas aberrantes. Une représentation des débuts à ΔH négatifs par des courants électriques garderait donc les mêmes lignes de courant que celles des débuts à ΔH positif. Seul le sens serait changé.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 112.

(2) J. A. Jacobs et T. Obayashi, *Canad. J. Phys.*, 34, 1956, p. 876; *J. Geophys. Res.*, 62, 1957, p. 589.

(3) J. Coulomb, J. Dubief, A. Lassere et P. Queney, *Ann. Inst. Phys. du Globe de Paris*, 17, 1939, p. 67; F. Duclaux et J. Dubief, *Ann. ibid.*, 28, 1956, p. 56.

(4) J. Bartels, *Terrestrial Magnetism*, 51, 1946, p. 181; E. H. Vestine, *Trans. Amer. Geophys. Union*, 39, n° 2, 1958, p. 213.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur les courants de retour (undertows)*. Note (*) de M. André Rivière et M[lle] Solange Vernhet, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les eaux poussées au rivage par les vents donnent naissance à des courants de retour typiques (undertows) lorsqu'elles ne sont pas déviées par des pentes hydrodynamiques plus fortes correspondant aux « courants de vagues » ou aux courants sagittaux (rip currents).

Dans l'étang de Leucate, nous n'avons observé de courants de retour (undertows) que sur une partie *sensiblement rectiligne* du rivage, orientée à peu près perpendiculairement aux vents habituellement dominants et régnants du secteur Nord-Ouest, dans le Sud-Est de cette nappe d'eau et lorsque la tramontane soufflait avec violence. Les débris de varech pulvérisé (*Ruppia*), remis en mouvement par l'agitation due au déferlement des vagues, sont alors entraînés vers le large, au voisinage du fond, suivant des filets liquides orientés à peu près normalement à la côte, alors que les débris en suspension dans les eaux les plus superficielles cheminent vers le rivage. Nous avons observé le même phénomène, dans des conditions très analogues le long de l'une des rives de l'étang Saint-Paul (au Nord-Ouest de l'étang de Sigean). Nous avons pu préciser les modalités du phénomène en utilisant de la fluorescéine et des flotteurs constitués de petits flacons de polyéthylène remplis d'eau et lestés de manière à ce que leur densité soit à peine supérieure à celle des eaux de l'étang (la forme sphérique serait évidemment préférable). Avec un vent de tempête et une houle de très courte longueur d'onde (environ 1 m), mais *très cambrée*, nous avons constaté :

1° que le cheminement vers le large se fait suivant des filets liquides séparés par des zones de quasi-immobilité. La localisation des filets varie dans le temps et semble indépendante des sinuosités mineures d'une côte à peu près rectiligne;

2° qu'entre les filets et dans leur zone de départ, à proximité immédiate du rivage, il existe des cheminements plus lents, parallèles ou obliques au rivage, qui semblent contribuer à leur alimentation;

3° que la vitesse des filets liquides, variable de l'un à l'autre, n'est pas constante dans le temps. Elle nous a semblé dépendre de la vitesse des rafales de vent. Avec les flacons lestés, nous avons mesuré des vitesses comprises entre 2 ou 3 dm et 4 m/mn. Le mouvement des flotteurs est saccadé, peut-être en raison du passage des vagues. Les observations à la fluorescéine, difficiles en raison du trouble des eaux, semblent d'ailleurs indiquer que la vitesse des filets liquides est plus faible au voisinage immédiat des fonds que dans les couches sus-jacentes, le mouvement se faisant sentir jusqu'au voisinage immédiat de la surface; le cheminement inverse vers le rivage, dû à l'action directe d'entraînement par le vent, n'affecte qu'une pellicule superficielle dont l'épaisseur ne dépasse peut-être pas quelques millimètres;

4° le déplacement des flotteurs a pu être suivi jusqu'aux limites de visibilité, à des profondeurs de 60 à 70 cm (supérieures à la demi-longueur d'onde) et à une distance du rivage de l'ordre de 15 à 25 m.

Par contre, sur la rive sud de l'étant, de profil analogue, mais orientée obliquement par rapport aux mêmes vents, nous n'avons jamais observé de courant de retour. La fluorescéine, étalée jusqu'à une faible distance de la côte par le déferlement forme un nuage que le courant de vagues entraîne parallèlement au rivage.

Ces observations, effectuées dans ces véritables modèles réduits naturels que constituent souvent les lagunes, montrent : 1° que le cheminement des eaux sous l'action du vent — cause première des courants de retour — est étonnamment superficiel, tandis que ceux-ci (undertows) affectent une tranche d'eau importante et sont, de ce fait, *très lents*, même lorsqu'ils se concentrent en filets individualisés ([1]); 2° que lorsque les circonstances permettent l'apparition de courants de vagues ou de courants « sagittaux » (rip currents), le flux de retour [qui, en tout état de cause ne peut se manifester en l'absence d'un vent local suffisamment fort ([2])], suit la pente hydrodynamique plus forte correspondant à ces phénomènes. La fréquence des courants de vagues, qu'une très faible obliquité des houles suffit à provoquer, expliquerait alors la rareté relative des observations de courants de retour (undertows) en tant que *phénomènes individualisés*. Le fait que, dans l'étang de Saint-Paul, nous avons vu un courant sagittal net (rip current) se transformer en un véritable undertow sous-marin au bout de quelques mètres de parcours, montre que ces phénomènes, si différents dans leurs causes, peuvent parfois devenir indiscernables.

Il est par ailleurs fréquent que les eaux superficielles poussées par les vents du large soient plus chaudes que les eaux immédiatement sous-jacentes. Elles sont de ce fait moins denses et il est évident que si un undertow dirigé vers le large tend à s'amorcer, les eaux qui le constituent ne tarderont pas à décoller des fonds. Ainsi s'explique peut-être le fait que les eaux chargées de troubles par le déferlement au rivage, puissent s'étendre jusqu'à une certaine distance de la côte, au-dessus d'eaux profondes transparentes, comme l'a observé W. Nesteroff ([3]).

Ce phénomène s'ajoute évidemment à la dispersion en hauteur du courant de retour, pour rendre celui-ci pratiquement inobservable (sauf circonstances locales particulières), à partir de profondeurs correspondant aux « petits fonds » des Océanographes. Ceci s'accorde bien avec le fait que les sédiments sableux arrachés aux rivages par les vagues de mauvais temps se déposent à peu de distance de la côte.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) *Cf.* J.-J. Blanc, *Thèse*, Masson, Paris, 1958, p. 85 et 86.

(2) A. Rivière, *Revue de l'I. F. P.*, 12, n° 4, avril 1957, p. 387-394.

(3) W. Nesteroff, *Thèse*, Paris, soutenance décembre 1958.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

MYCOLOGIE. — *Étude comparée de* Phellinus robustus *(B. et G.) Karst et de* P. Hartigii *Allesch. et Schn. en culture.* Note de M. **Clément Jacquiot**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude morphologique et physiologique comparée de diverses souches de ces deux formes a mis en évidence des caractères différentiels très tranchés qui doivent faire considérer *P. Hartigii* comme une espèce distincte de *P. robustus.*

Les auteurs, à la suite de Bourdot et Galzin ([1]), considèrent *Phellinus Hartigii* Allesch. et Schn. comme une forme de *P. robustus* (B. et G.) Karst. dont les carpophores sont morphologiquement identiques. La seule différence entre les deux formes serait la nature des supports : chênes et châtaignier pour *P. robustus*, sapin pour *P. Hartigii.* Cependant R. Hartig ([2]) étudiant le mycélium intraligneux de ces deux formes avait observé que le mycélium de *P. Hartigii* diffère de celui de *P. robustus* par la présence de nombreux articles vésiculeux, remplissant les lumières des trachéides et les chambres de leurs ponctuations aréolées. Le mycélium de *P. robustus* en culture a été décrit par Campbell ([3]) mais il n'a été publié, à ma connaissance, aucune description de celui de *P. Hartigii.*

J'ai étudié cinq souches de *P. robustus* provenant de cantons différents de la forêt de Fontainebleau et quatre souches de *P. Hartigii* dont trois de provenances vosgiennes et une provenant de la forêt d'Écouves (Orne). Ces souches dont les plus anciennes ont été isolées il y a onze ans, les plus récentes il y a quatre ans, ont montré des caractères morphologiques et physiologiques stables.

Morphologie. — Les caractères morphologiques des cultures ont été étudiés sur milieu à l'extrait de malt en boîte de Petri, en tube à essais et sur lame.

Aspect des colonies. — a. P. robustus : Zone marginale régulièrement circulaire blanche, étroite, zone centrale ocracée (n°s 336 à 339 du code des couleurs de Seguy) avec zone intermédiaire jaune de cadmium (n°s 226 à 228) souvent présente. Quatre souches donnent un mycélium aérien abondant, épais, irrégulièrement bosselé, laineux, rarement zoné. Chez la cinquième le mycélium aérien est plus réduit, les colonies plus minces, avec quelques coussinets épais. Dans les deux cas le mycélium n'est pas adhérent au milieu et s'en détache aisément. Ces observations concordent avec celles de Campbell. Le revers des colonies se colore en fauve orangé (n° 191) passant au châtain foncé (n°s 111 à 113), le milieu se décolore. Le mycélium est tenace, difficile à déchirer avec le fil de nickel-chrome d'un ensemenceur.

b. P. Hartigii : Marge lobée, colonies minces, apprimées, fragiles, à surface zonée et veloutée. Couleur générale brun foncé (n° 176). Marge

concolore, rarement blanche sur une zone très étroite. Revers très foncé (n° 116). Milieu se décolorant.

Caractères anatomiques. — Absence complète d'anses d'anastomoses chez les deux espèces.

a. P. robustus : Hyphes secondaires hyalines, hyphes tertiaires colorées en jaune verdâtre ocracé. Dans le mycélium aérien les hyphes sont régulièrement cylindriques, leurs parois assez épaisses à très épaisses, les cloisons rares. Les hyphes hélicoïdes sont assez fréquentes, ainsi que les hyphes à cloisons vacuolaires. Dans certaines zones on peut trouver des articles courts, de forme et de taille irrégulières, homologues des cellules du revêtement. Au contact du milieu, les hyphes sont à parois minces, à cloisons nombreuses, à articles fréquemment sinueux ou contournés.

b. P. Hartigii : Hyphes secondaires peu nombreuses, hyalines, hyphes tertiaires très cloisonnées, à parois assez minces, comportant de nombreux articles renflés, les uns apparaissant optiquement vides dans le lactophénol, les autres, à contenu dense, étant des chlamydospores typiques. Hyphes hélicoïdes absentes.

Physiologie. — *Vitesse de croissance* à la température optimale : 3 mm environ par 24 h pour *P. robustus* et 1,5 mm seulement pour *P. Hartigii*. Les températures optimales sont comprises entre 26,5 et 29,5° C pour les souches de *P. robustus*, entre 25,5 et 27° C pour celles de *P. Hartigii*.

Réaction à l'acide gallique : Forte réaction colorée avec les deux espèces, inhibition totale avec *P. Hartigii*, presque totale avec *P. robustus*.

Activité lignivore : P. robustus est l'un des destructeurs les plus actifs du bois parfait de chêne ou de châtaignier. Les moyennes des pertes relatives de masse ont été 10 % après 4 mois d'attaque, 17 % après 6 mois, 21 % après 8 mois. *P. Hartigii* est un lignivore très peu actif, les pertes de masse moyennes obtenues sur bois de sapin n'atteignant que 3,5 % après 8 mois.

Les deux espèces provoquent une pourriture fibreuse blanchâtre.

Activité parasitaire : P. Hartigii est strictement saprophyte, *P. robustus* provoque une nécrose progressive du cambium et de l'aubier qu'il envahit et une stimulation de l'activité cambiale sur la marge de la zone infestée. Ce processus a pu être reproduit *in vitro* en inoculant le mycélium à des cultures de tissu cambial de châtaignier.

Confrontation des mycéliums : Les deux espèces exercent l'une vis-à-vis de l'autre une action inhibitrice modérée. La croissance des deux colonies finit par s'arrêter sur une ligne de démarcation rectiligne, sans que les mycéliums se mélangent. A l'approche de la colonie de *P. robustus* il se développe sur la colonie de *P. Hartigii* un mycélium aérien assez abondant. Ce mycélium, apparu d'abord vers la marge, face à la colonie de *P. robustus*, s'étend progressivement vers l'arrière. Il semble donc que le développement presque nul du mycélium aérien de *P. Hartigii* cultivé seul résulte d'une

insuffisance hormonale et que *P. robustus* en corrige les effets en laissant diffuser dans le milieu une quantité suffisante de la substance déficitaire.

On voit que *P. robustus* et *P. Hartigii* diffèrent par un ensemble de caractères anatomiques et physiologiques très tranchés, ce que l'identité de leurs carpophores ne pouvait laisser soupçonner, et qu'ils doivent, par conséquent, être considérés comme deux espèces distinctes. Ces deux espèces offrent ainsi un exemple particulièrement frappant de l'importance, soulignée par Roger Heim ([1]), de l'étude des caractères des Polypores en culture.

(1) Hyménomycètes de France, 1927.

(2) *Die Zerstezungerscheinungen des Holzes der Nadelholzbaüme und der Eiche in forstlicher, botanischer und chemischer Richtung*, 1878, J. Springer, Berlin.

(3) *Bull. Torr. Bot. Club*, 65, 1938, p. 31-69.

(4) *Comptes rendus*, Sc., 223, 1947, p. 421.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude de la reproduction sexuée chez* Ephedra distachya. Note de M. **Michel Favre-Duchartre**, présentée par M. Raoul Combes.

Cette étude précise certaines modalités du déroulement d'une partie du cycle évolutif d'*Ephedra distachya*, concernant, en particulier, le développement des archégones (cellules centrales, puis oosphères, cellules folliculeuses et cellules de la région du col), la fécondation et l'embryogénèse.

Jaccard (1), Land (2), Berridge et Sandey (3), Berridge (4), Hertzfeld (5), Maheswari (6), Khan (7), Mehra (8), Narang (9) ont déjà étudié au moins une partie du cycle biologique de l'*Ephedra*. Suivant les cas, les premiers résultats de nos recherches sur la reproduction sexuée chez *Ephedra distachya* complètent ou contredisent les leurs.

Les préparations de plus de 100 ovules, récoltés sur les plages méditerranéennes de Saint-Cyprien et de Carnon et fixés du 22 mai au 24 juillet 1950 (10) nous ont permis d'observer des stades s'échelonnant depuis celui de prothalle ♀ cénocytique à 64 (c'est-à-dire 2^6) noyaux (*fig.* 1) jusqu'à ceux d'embryons dicotylés entièrement développés (*fig.* 8).

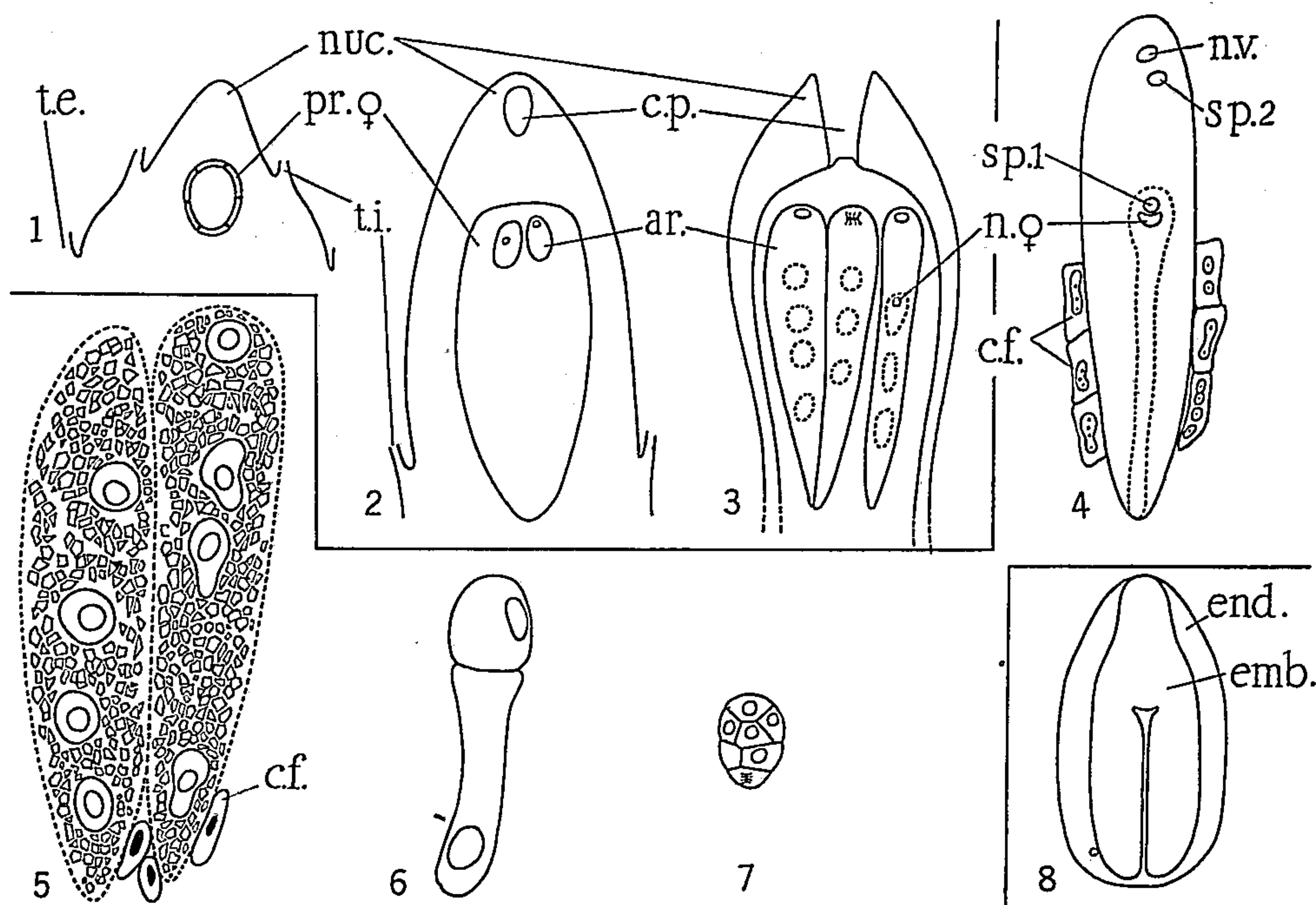
Les archégones (2 à 11) se développent progressivement, les cellules centrales atteignant finalement jusqu'à 700 μ. En fin d'évolution, leur noyau occupe le pôle cellulaire le plus proche du micropyle; le nucléoplasme est devenu insolubilisable par le fixateur de Helly et la chromatine est portée par des chromosomes à disposition prophasique. Ce stade doit être relativement durable puisqu'il est représenté 11 fois parmi 30 ovules fixés à l'un des stades du développement des cellules centrales. De même que chez *Cephalotaxus drupacea* (11), les mitoses de maturation ne sont pas simultanées dans les diverses cellules centrales d'un même prothalle ♀ (*fig.* 3). Le cytoplasme des cellules centrales, d'abord richement vacuolisé, s'épaissit graduellement : à la fin de l'évolution des progamètes, il comporte trois ou quatre nodules plus denses, alignés selon le grand axe de l'archégone (*fig.* 3) et, dans les oosphères mûres, ce cytoplasme dense enrobe le noyau ♀ et se prolonge en une colonne qui atteint le fond de l'archégone (*fig.* 4). Le prothalle ♀ cellulaire mesure alors 3 × 0,3 mm.

Pendant l'accroissement des cellules centrales, les cellules folliculeuses qui les entourent, individuellement ou par groupes (*fig.* 2, 3 et 5), se multiplient d'abord activement et de façon normale; puis les cellules folliculeuses deviennent plurinucléées, leurs noyaux se fusionnent et, lorsqu'ils se divisent, le font alors par mitoses polyloïdes.

A l'origine, il ne s'organise pas de col strictement localisable : les cellules prothalliennes qui séparent les cellules centrales de la périphérie constituent d'abord une, puis jusqu'à quatre ou cinq assises, disposées sans ordre. En fin d'évolution, ces cellules ont un cytoplasme abondant, les distinguant

des autres cellules prothalliennes, et contiennent parfois des inclusions cristallines hexaédriques.

Les grains de pollen germent dans le conduit micropylaire même. Au moment de leur arrivée dans l'ovule, la chambre pollinique infundibuliforme [qui s'est formée, comme chez *Ginkyo* (12), par autolyse des cellules du dôme nucellaire avec persistance momentanée des cellules de revêtement (*fig.* 2 et 3)] atteint le prothalle ♀ (*fig.* 3), si bien que, chez *Ephedra* comme chez les Sélaginelles, les gamétophytes ♂ et ♀ sont directement mis au contact l'un de l'autre.



1. Coupe longitudinale axiale d'un fragment d'ovule d'*Ephedra distachya* au stade de prothalle ♀ cénocytique à 64 noyaux. 2. Id. au stade de jeunes archégones dans un prothalle ♀ cellulaire. 3. Id. au moment où les cellules centrales se transforment en oosphères. 4. Fécondation. 5. Proembryons unicellulaires dans deux cavités archégoniales. 6. Un proembryon bicellulaire. 7. Massif proembryonnaire apical. 8. Embryon et endosperme de tailles adultes. t. e., tégument externe; t. i., tégument interne; pr. ♀, prothalle ♀; nuc., nucelle; c. p., chambre pollinique; ar., archégones; n. v., noyau ventral; sp. 2, spermatozoïde surnuméraire; sp. 1, pronucléus ♂; n. ♀, noyau de l'oosphère; c. f., cellule folliculeuse; end., endosperme; emb., embryon.

1, 2, 3 (× 40); 4, 5, 6, 7 (× 135); 8 (× 10).

La fécondation a lieu peu de temps après la pollinisation. Les pronucléus ♂ et ♀ sont de tailles identiques au moment de leur mise en présence (*fig.* 4). Aucune de nos préparations ne laisse penser que le deuxième spermatozoïde se fusionne au noyau ventral, mais il nous paraît probable que le noyau ♂ surnuméraire se divise dans la cavité archégoniale, produisant plusieurs noyaux haploïdes ♂ [*cf.* (11)]. A ce moment, des noyaux de cellules folliculeuses émigrent dans la cavité archégoniale.

Le noyau-œuf se divise peu de temps après sa formation, produisant deux, puis quatre noyaux libres. Quand huit noyaux proembryonnaires sont formés, une membrane englobe autour de chacun d'eux un territoire cytoplasmique sphérique. Le cytoplasme proembryonnaire non incorporé prend, sur les préparations, un aspect craquelé (*fig.* 5) révélant une dégénérescence qui s'accentue rapidement. Chacune des huit cellules proembryonnaires émet un prolongement (*fig.* 5); son noyau se divise et une membrane isole une cellule globuleuse et une tubulaire (*fig.* 6) qui, s'allongeant rapidement en un suspenseur, produit une cellule apicale au cytoplasme dense, qui se trouve plongée au milieu du prothalle ♀. Bientôt pointe vers le hile un seul massif globuleux de cellules méristématiques (*fig.* 7) à partir duquel se développe un embryon dicotylé (*fig.* 8).

Les graines tombent naturellement des rameaux en septembre et peuvent alors germer six jours après avoir été mises en milieu humide à 18°.

Constatons, pour conclure, que la reproduction sexuée de l'*Ephedra* allie des caractères primitifs (présence d'une chambre pollinique, prothalle ♀ relativement développé) à d'autres nettement plus évolués (deux téguments ovulaires, siphonogamie, court intervalle entre pollinisation et fécondation).

(1) *Bull. Soc. Vaudoise*, 30, 1894, p. 46-84.
(2) *Bot. Gaz.*, 39, 1905, p. 161-178.
(3) *New Phytol.*, 6, 1907, p. 127-134 et 167-174.
(4) *Ann. Bot.*, 23, 1909, p. 509-512.
(5) *Denkschr. Akad. Wiss. Wien. Math.-nat. Kl.*, 98, 1922, p. 243-268.
(6) *Proc. ind. Acad. Sc.* (B), 1, 1935, p. 5-6.
(7) *Proc. ind. Acad. Sc.*, 8, 1938, p. 218-230.
(8) *Proc. nat. Acad. Sc. India*, 13, 1943, p. 357-375.
(9) *Proc. ind. Sc. Congr.*, 42, n° 3, 1955, p. 223-224.
(10) Ces stations nous furent respectivement indiquées par nos collègues et amis R. Nozeran et A. Bonnet, et ce dernier a effectué pour nous certaines fixations.
(11) *Rev. de Cyt. et Biol. végét.*, 18, 1957, p. 314 et 330.
(12) *Rev. de Cyt. et Biol. végét.*, 17, 1956, p. 31.

(Laboratoires de Biologie végétale de la Faculté des Sciences de Paris et de l'École Supérieure des Sciences de Reims.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude ontogénique de la feuille et de son ochréa chez le* Polygonum Fagopyrum *L.* Note de Mlle **Yvonne Jacquety**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'ochréa est une excroissance de la base foliaire. Sa portion intrapétiolaire se forme à la suite d'un processus de dédifférenciation dont les deux foyers sont les bords supérieurs du bourrelet, méristématiques, terminés en biseau en avant du bas du pétiole. Ce bourrelet qui ferme l'insertion du primordium autour de l'axe, donne la partie libre de la gaine prolongée par l'ochréa.

L'ochréa du *Polygonum Fagopyrum* L., précédemment décrite [1], est d'abord un simple prolongement de la partie libre de la gaine; elle ne se forme qu'ultérieurement dans la partie pétiolaire de la gaine.

Organogenèse. — La feuille est d'abord un renflement, en forme de croissant, localisé sur un des flancs du point végétatif (*fig.* 2). Cette protubérance s'étend rapidement autour de l'apex en formant un collier (*fig.* 3). L'ébauche foliaire comprend (*fig.* 4) une lame triangulaire et un bourrelet bouclant l'insertion de cette dernière sur tout le pourtour. Puis la différenciation morphologique s'amorce (*fig.* 5) : *a.* La lame foliaire présente un étranglement et donne à la base la partie pétiolaire de la gaine, et au-dessus le rachis du limbe. Entre les deux s'intercalera le pétiole en même temps que se développeront et s'enrouleront les ailes du limbe; *b.* le bourrelet produit la partie libre de la gaine prolongée par l'ochréa. Cette dernière, à ce stade, ne constitue pas encore une lame continue intrapétiolaire, mais deux expansions latérales (e.l.) terminées en biseau et situées en avant des deux côtés de la base du pétiole.

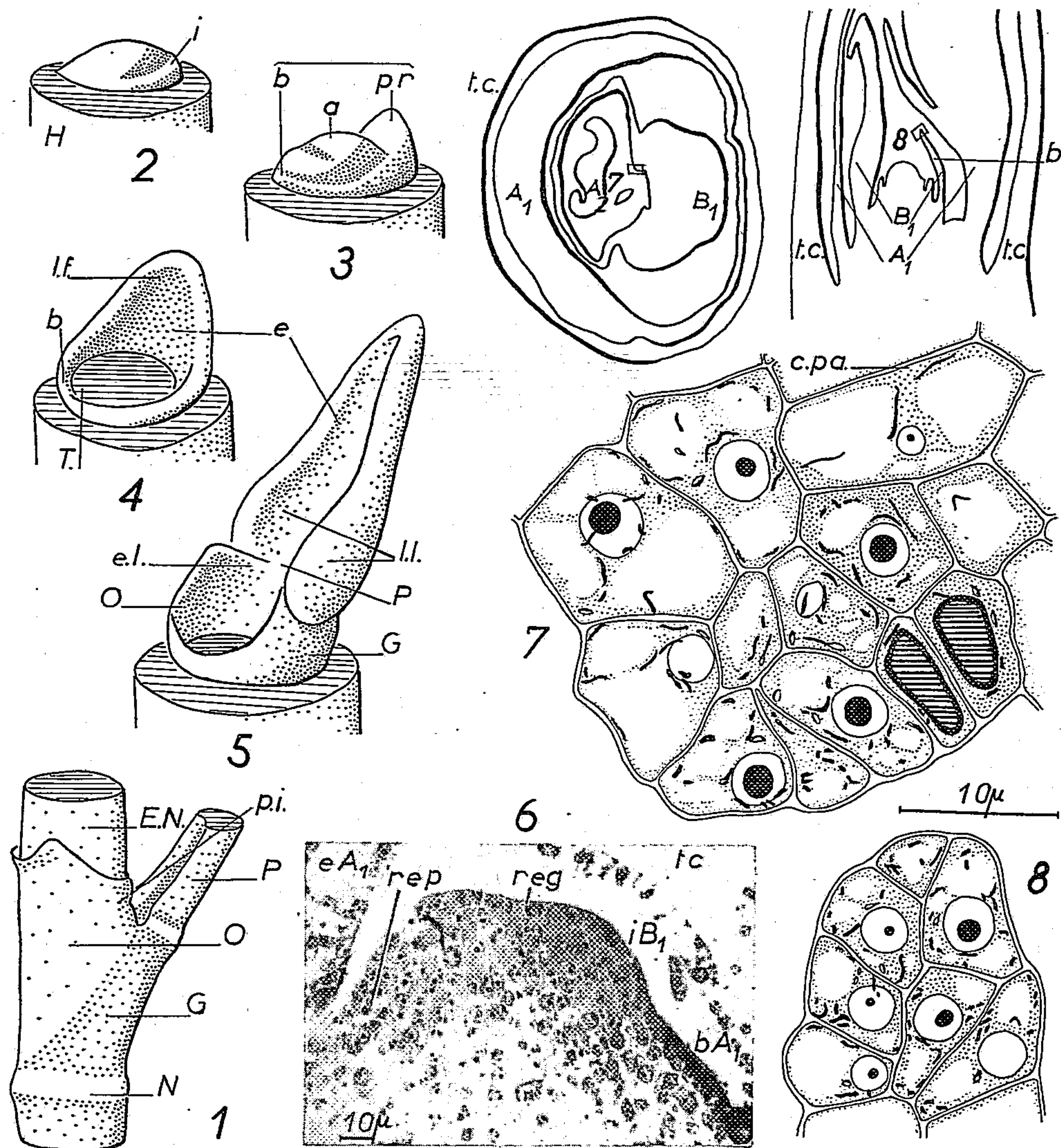
Par rapport au développement de la lame foliaire, l'émergence du bourrelet s'avère lente au début; puis sa croissance s'accélère et se termine avant que l'élongation du reste de la feuille et plus particulièrement celle du pétiole soit achevée. L'ochréa et la gaine, avant d'entourer la base de l'entre-nœud, servent d'enveloppe à la feuille suivante.

Histogenèse. — L'étude des coupes histologiques (*fig.* 6) nous a permis de suivre le mode de formation de la feuille et en particulier de l'ochréa.

1. *L'initiation foliaire* proprement dite provient d'une activité mitotique au niveau de l'anneau initial, localisée, comme pour les feuilles à insertion

1. La gaine G et l'ochréa O de la feuille de *Polygonum Fagopyrum L.* entourent à la manière d'un étui la base de l'entre-nœud EN; N, nœud; P, pétiole; p. i., portion intrapétiolaire de l'ochréa.

2, 3, 4, 5. Ontogénie de la feuille. Le tube cotylédonaire a été sectionné à sa base en haut de l'hypocotyle H (section hachurée), T, tige (section hachurée). 2, L'initium (i.) est localisé à un secteur; 3, Le primordium (pr.) et son bourrelet (b.) entourent l'apex (a.) à la manière d'un collier; 4, L'ébauche foliaire (e.) présente une lame foliaire (l. f.), son bourrelet (b.) émerge encore faiblement; 5, La différenciation morphologique permet de distinguer la gaine G de l'ochréa O réduite en avant du pétiole P à deux expansions latérales (e. l.); (l. l.), les lobes latéraux du limbe.



6. Microphotographie d'une coupe longitudinale d'un jeune sommet végétatif de *Polygonum Fagopyrum* emprisonné dans le tube cotylédonaire (t. c.) présentant d'un côté l'ébauche foliaire (e. A_1) et de l'autre côté la trace du bourrelet correspondant (b. A_1) et l'initium de la feuille suivante (i. B_1) avec au-dessus une mitose de régénération (rég.); sur l'autre flanc, l'anneau initial est au stade de repos (rep.).

7, 8. La formation de la portion intrapétiolaire est liée à la croissance terminale du bourrelet. Études cytologiques (Regaud-Hématoxyline) montrant le caractère méristématique, commun à tout le bord supérieur du bourrelet (8), d'une des deux expansions latérales terminées en biseau (7) qui se comportent comme deux foyers de dédifférenciation vis-à-vis des cellules parenchymatisées (c. pa.) du bas du pétiole.

Localisation de 7 et 8 respectivement sur les schémas des coupes transversale et longitudinale situés en haut à droite. Les premières feuilles (A_1, B_1, A_2) avec leur bourrelet (b.) emprisonnées dans le tube cotylédonaire (t. c.).

étroite, d'abord à un secteur. L'étalement secondaire du jeune primordium autour de l'axe se fait rapidement aux dépens des couches externes et basales de l'anneau initial. Le bourrelet ainsi formé n'intéresse qu'un petit

nombre de cellules; à son bord supérieur il est épais de deux cellules et conserve un état méristématique.

L'anneau initial est largement entamé par l'initiation foliaire proprement dite tandis qu'il l'est peu par l'initiation du bourrelet. Et ainsi une feuille naît-elle sans qu'il y ait eu nécessité d'une régénération au-dessus du bourrelet de la feuille précédente.

Chez le *Polygonum Fagopyrum* où l'insertion foliaire est de 360°, nous avons une succession « d'unités foliaires ». Chacune d'elles comprend la feuille avec son nœud et l'entre-nœud sous-jacent. Les premiers éléments cellulaires de cet entre-nœud sont en place avant que l'initiation foliaire se produise; ils sont constitués par la base de l'anneau initial régénéré au-dessus du primordium foliaire précédent et par le reste de l'anneau initial qui n'a pas été engagé dans l'initiation du bourrelet.

2. *La formation de la portion intrapétiolaire* de l'ochréa est liée à la croissance terminale du bourrelet. Les deux expansions latérales terminées en biseau sont méristématiques (*fig.* 7) comme l'est tout le bord supérieur du bourrelet (*fig.* 8). Au niveau où se forme la portion intrapétiolaire de l'ochréa, les cellules sont parenchymatisées (*fig.* 7, c. pa.); ce sont pourtant elles qui vont être engagées dans son édification. Les cellules situées à l'extrémité de chacun des deux biseaux se comportent pour cela comme deux foyers de dédifférenciation; l'état méristématique gagne de proche en proche les cellules épidermiques et sous-épidermiques plus différenciées. Ainsi une couche étroite de cellules méristématiques se forme, s'étendant d'un bord à l'autre; elle produira la partie intrapétiolaire de l'ochréa.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1133.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Substances de croissance et dormance des bourgeons de* Quercus pedunculata *Ehrh.* Note de M[lle] **Suzanne Allary**, présentée par M. Raoul Combes.

Dans les bourgeons dormants de *Quercus pedunculata* Ehrh, on note la présence constante, de septembre à janvier, d'un inhibiteur acide et d'un inhibiteur neutre. Un stimulateur (R_f 0,2 à 0,4) apparaît en octobre et persiste jusqu'en janvier. Dans les bourgeons traités à l'éthylène chlorhydrine, on retrouve le stimulateur et l'inhibiteur neutre. Au contraire, l'inhibiteur acide disparaît.

On sait que l'entrée en dormance des bourgeons des végétaux ligneux, comme celle des tubercules, est levée progressivement au cours de l'hiver et disparaît au printemps. On croit aussi, avec Hemberg ([1]), ([2]) et Wareing ([3]), que cette dormance est due à la présence d'un inhibiteur acide qui apparaît et disparaît avec elle. Cette idée est confirmée par les levées artificielles de dormance obtenues au moyen d'éthylène chlorhydrine : cette substance provoque à la fois le « débourrage » des bourgeons et la disparition de l'inhibiteur acide. Cependant, certains travaux récents ([4]), ([5]), portant d'ailleurs sur des tubercules, n'ont pas confirmé ces idées, si bien que de nouvelles recherches nous ont semblées nécessaires. Nos premiers résultats apportent à la fois une confirmation des vues de Hemberg et des faits nouveaux.

Les substances de croissance des bourgeons du chêne ont été extraites à l'éther; les extraits globaux ou séparés en fraction neutre et acide ont été chromatographiés sur papier et dosés ensuite à l'aide de coléoptiles de blés (test Bonner). Les dosages ont été réalisés chaque semaine de septembre à janvier à l'aide de bourgeons directement prélevés dans la nature. Parallèlement et toujours à intervalles réguliers, des rameaux ont été traités au laboratoire par 1 ml d'éthylène chlorhydrine pendant 15 h, alors que des témoins étaient conservés sans traitement pendant le même laps de temps à la température du laboratoire. Tous les rameaux ont été ensuite transportés dans une chambre obscure (température réglée entre 20 et 22°). Dès que les organes traités ont montré un début de développement, ils ont été soumis à l'extraction en même temps que les bourgeons témoins qui, eux, n'ont jamais subi d'évolution apparente. Les principaux résultats ont été les suivants :

1. Bourgeons dormants prélevés directement dans la nature. — A. *Extraits fractionnés.* — En septembre, on note la présence d'un inhibiteur acide à R_f 0,7 et d'un inhibiteur neutre (R_f 0,9). Aucune zone stimulatrice nette n'est à signaler (*fig.* 1 A). D'octobre à décembre, il n'y a aucun changement dans les inhibiteurs qui recouvrent généralement les portions de chromatogrammes comprises entre R_f 0,7 et 0,9. Mais à partir de novembre un stimulateur acide apparaît (R_f 0,3). Ce stimulateur se retrouve constamment jusqu'en janvier (*fig.* 1 B).

B. *Extraits globaux.* — Durant la même période, on retrouve aussi les deux catégories de substances signalées ci-dessus. Les inhibiteurs, toujours abondants, présentent toujours un maximum à R_f 0,7. Le stimulateur apparaît au début d'octobre, donc plus tôt que dans les extraits fractionnés;

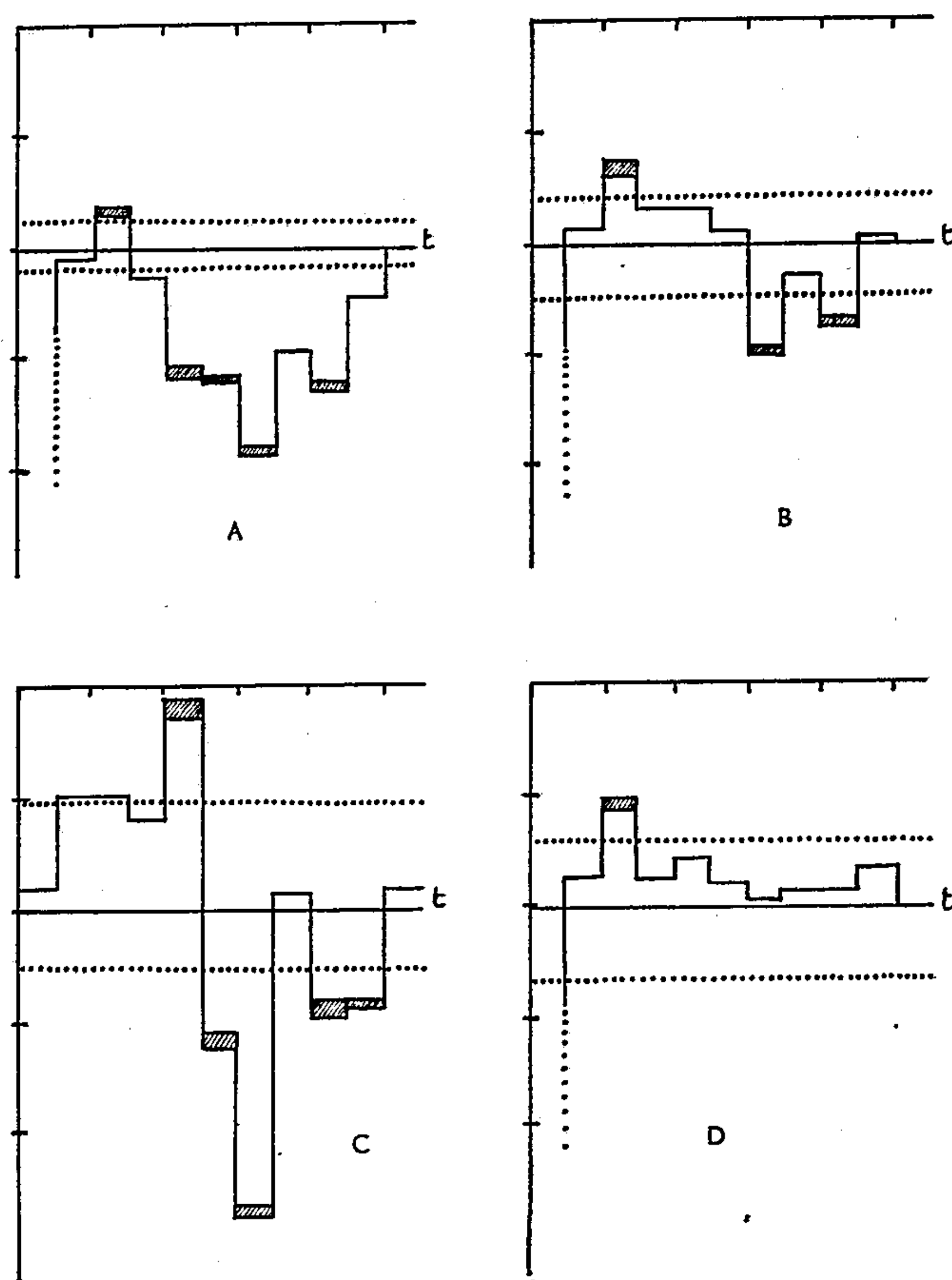


Fig. 1. — Substances de croissance des bourgeons de *Quercus pedunculata* Ehrh, après extraction à l'éther, chromatographie sur papier et dosage à l'aide de segments de coléoptiles de blés.

En abcisse : valeurs du R_f; en ordonnée : longueur des segments des coléoptiles exprimés en pour-cent par rapport sur témoins (*t*).

Les lignes en pointillé représentent la zone dans laquelle les résultats ne sont pas significatifs.

de plus, il subit, d'octobre à décembre, un déplacement sur les chromatogrammes passant de R_f 0,2 à 0,5. A partir du début de décembre ce stimulateur disparaît de l'extrait global alors qu'il persiste dans la fraction acide, comme si le fractionnement avait une influence importante sur lui.

2. *Bourgeons traités à l'éthylène chlorhydrine.* — Lorsqu'on ne fait pas de fractionnement, un traitement par l'éthylène chlorhydrine semble être sans effet sur les substances de croissance : on retrouve toujours stimulateur et inhibiteur, seule la quantité de ce dernier diminue un peu par rapport

aux témoins non traités (*fig.* 1 C). Dans les extraits fractionnés, on observe au contraire une évolution très nette :

a. La fraction neutre ne subit aucun changement.

b. Dans la fraction acide, si le stimulateur persiste, l'inhibiteur, au contraire, disparaît au moment où les bourgeons commencent à débourrer (*fig.* 1 D). Sa disparition est totale, comme celle signalée par Hemberg [2].

En résumé : 1° Il y a une corrélation très nette entre la présence d'un inhibiteur acide et la dormance; 2° Les différences obtenues suivant que les extraits sont ou non fractionnés expliquent que Hemberg [2] et Wareing [3] aboutissent à des résultats quantitativement différents. Hemberg seul utilise, en effet, les fractionnements et seul il note une disparition totale de la substance active avec la levée de dormance; 3° La substance neutre ne semble pas intervenir directement dans le phénomène. Ce fait serait en accord avec les vues de Libbert [7] qui considère les inhibiteurs neutres comme des agents de corrélations entre bourgeons; 4° Le rôle du stimulateur sera également intéressant à préciser.

(1) T. Hemberg, *Physiol. Plantarum*, 2, 1949, p. 37.
(2) T. Hemberg, *Physiol. Plantarum*, 11, 1958, p. 610.
(3) P. F. Wareing et I. D. Phillips, *J. Exp. bot.*, 9, 1958, p. 350.
(4) W. G. Burton, *Physiol. Plantarum*, 9, 1956, p. 567.
(5) S. Housley et W. C. Taylor, *J. Exp. Bot.*, 9, 1958, p. 458.
(6) P. Larsen, *Modern methods of Plants analysis*, 3, 1955, p. 565.
(7) E. Libbert, *Physiol. Plantarum*, 11, 1958, p. 516.

GÉNÉTIQUE VÉGÉTALE. — *Polyploïdie expérimentale chez* Plantago coronopus *L. Allotriploïdie.* Note de M. **Robert Gorenflot**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les croisements entre *P. coronopus* ssp. *commutata* ($2n = 20$) et *P. coronopus* ssp. *eucoronopus* ($2n = 10$) permettent d'obtenir des individus triploïdes dont les appareils végétatifs et reproducteurs sont intermédiaires entre ceux des parents. Contrairement à l'autopolyploïdie, l'allotriploïdie (comme l'allotétraploïdie) n'affecte pas les dimensions cellulaires.

La régularité des méioses polliniques de toutes les formes naturelles tétraploïdes du bassin méditerranéen qu'il nous a été donné de découvrir, laisse présumer de leur nature allopolyploïde. L'absence, dans leurs descendances, de toute ségrégation génétique d'ordre morphologique caractéristique de l'allopolyploïdie segmentaire, autorise à les ranger parmi les allopolyploïdes véritables. La faible amplitude de variation et la grande fertilité de ces formes appuient ces présomptions pour la sous-espèce *commutata* (Guss.) Pilger comme pour la sous-espèce *eucoronopus* Pilger.

La recherche des formes parentales d'une part, l'étude des rapports entre les deux sous-espèces intéressées d'autre part, nécessitaient la réalisation de croisements variés. Les hybrides triploïdes apparus au cours de certains d'entre eux permettent de compléter nos connaissances quant à l'influence de la polyploïdie sur la morphologie.

1. *Le matériel et les techniques d'étude.* — Les résultats rapportés concernent des hybrides triploïdes artificiels résultant du croisement entre individus tétraploïdes naturels de P. *coronopus* ssp. *commutata* et individus diploïdes de *P. coronopus* ssp. *eucoronopus.* La petitesse des fleurs d'une part, la protogynie d'autre part, interdisent la castration du parent maternel. Un épi en pleine anthèse du parent paternel est mis au contact, sous sachet, d'un épi du parent maternel dont les styles des fleurs inférieures sont fonctionnels. L'absence de castration préalable du parent maternel rend possibles des autofécondations de celui-ci. On obtient alors en F_1 un mélange d'hybrides et d'individus semblables à ce parent. Pour séparer les deux catégories de pieds, il faut utiliser les caractères morphologiques et caryologiques de chacune d'entre elles.

En plus de ce croisement (et du croisement inverse) il est toujours pratiqué une autofécondation du parent paternel dans le but de pouvoir comparer les hybrides obtenus, non seulement à leurs parents, mais aussi aux individus que ceux-ci ont engendré par autofécondation. On dispose donc d'un contrôle supplémentaire des lignées parentales et on élimine les variations dues aux conditions climatiques et aux procédés culturaux obligatoirement différents d'une année à l'autre.

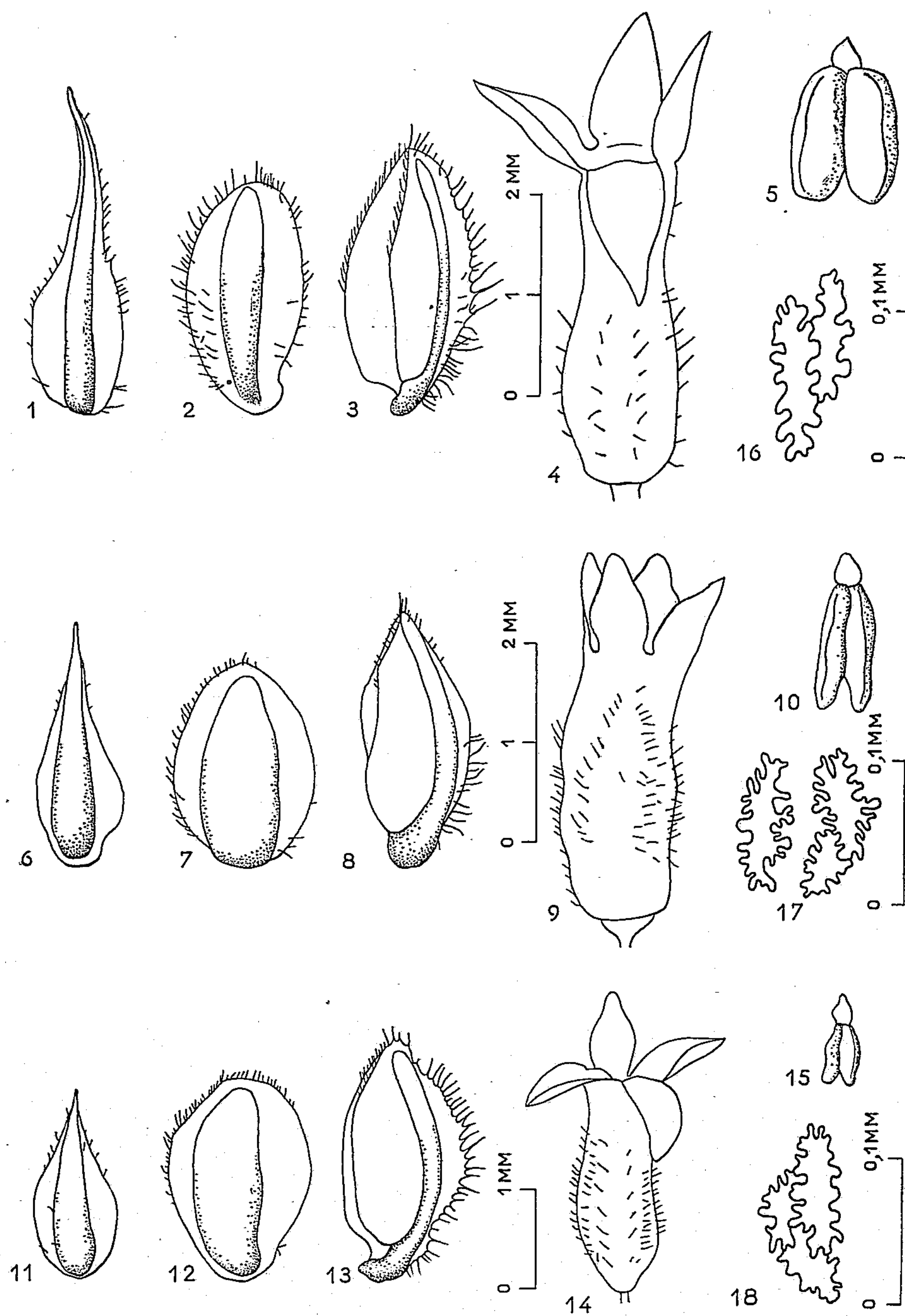


Fig. 1 à 5. — Pièces florales du parent mâle.

Fig. 6 à 10. — Pièces florales de l'hybride.

Fig. 11 à 15. — Pièces florales du parent femelle. (Bractées : *fig.* 1, 6, 11; sépales antérieurs : *fig.* 2, 7, 12; sépales postérieurs : *fig.* 3, 8, 13; corolle : *fig.* 4, 9, 14; anthères : *fig.* 5, 10, 15.)

Fig. 16, 17, 18. — Cellules épidermiques de lames bractéales (*fig.* 16 : parent ♂; *fig.* 17 : hybride; *fig.* 18 : parent ♀).

2. *Caractères comparés des parents et des hybrides.* — Le tableau ci-dessous présente quelques mensurations faites sur l'appareil végétatif et l'appareil reproducteur des parents et d'hybrides.

	Longueur			Diamètre des grains de pollen.
	feuilles.	épis.	cellules stomatiques.	
Parent ♂ ($2n=10$)......	280-300	200-250	30	24
Hybrides ($2n=15$)......	70-100	40-70	28	15-30 micropollen
Parent ♀ ($2n=20$)......	35-45	20-25	27	24

La longueur des feuilles et des épis est exprimée en millimètres, celle des cellules stomatiques et des grains de pollen en microns.

La taille, la forme des feuilles et des inflorescences montrent que, malgré leur ressemblance plus marquée avec le parent maternel, les hybrides sont intermédiaires entre les parents croisés.

L'étude des pièces florales (*fig.* 1 à 5 : parent ♂; *fig.* 6 à 10 : hybride; *fig.* 11 à 15 : parent ♀) confirme ces résultats (bractées : *fig.* 1, 6, 11; sépales antérieurs : *fig.* 2, 7, 12; sépales postérieurs : *fig.* 3, 8, 13; corolle : *fig.* 4, 9, 14; anthères : *fig.* 5, 10, 15).

A l'échelle cellulaire (cellules stomatiques et cellules épidermiques des lames bractéales, *fig.* 16, 17, 18), il est intéressant de constater qu'il n'y a pas de différence importante entre individus diploïdes, triploïdes et tétraploïdes. Pourtant, les cellules diploïdes ont une légère tendance à être plus grandes que les autres.

3. *Conclusions.* — Si l'autotétraploïdie se manifeste, chez *P. coronopus*, par une augmentation de la taille des cellules de l'appareil végétatif (1), l'allotétraploïdie et l'allotriploïdie sont sans action sur elle. Cette constatation fournit un argument supplémentaire en faveur de la nature allopolyploïde présumée des formes méditerranéennes à $2n = 20$.

Les résultats rapportés ici montrent, en outre, que la mensuration des stomates ne peut être utilisée pour identifier ces formes.

Enfin, puisque les individus triploïdes obtenus par croisement entre parents des deux sous-espèces *commutata* et *eucoronopus* présentent des appareils végétatifs et reproducteurs intermédiaires entre ceux de leurs parents, l'hybridation naturelle correspondante pourrait être une cause supplémentaire du polymorphisme de *P. coronopus*.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1251.

(*Laboratoire de Biologie végétale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche des acides quinique et shikimique chez quelques Gymnospermes.* Note (*) de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

J'ai eu l'occasion de constater que les extraits acétoniques des feuilles de certaines Gymnospermes, présentaient une forte acidité au bicarbonate de sodium; quelques-uns renfermaient des cristaux qui ont été identifiés à l'acide quinique $C_7H_{12}O_6$ et à l'acide shikimique $C_7H_{10}O_5$.

La présence de ces deux acides chez les Gymnospermes est déjà connue : l'acide quinique a été isolé des aiguilles de *Cedrus libani* et *Larix europæa* (G. Tanret, 1921) [1], des jeunes pousses de *Picea excelsa* (A. Kiesel, 1930), des aiguilles d'un *Abies* (M. Orlova, 1941); l'acide shikimique a été isolé des feuilles de *Ginkgo biloba* (T. Yamashita et F. Sato, 1930) et des aiguilles de *Pinus Thunbergii* (S. Hattori, S. Yoshida et M. Hasegawa, 1954). Par chromatographie sur papier, ces derniers auteurs ont décelé la présence d'acide shikimique dans 30 espèces de Gymnospermes, sur 34 examinées [2].

Je me suis proposé de tenter l'extraction de ces deux acides à l'état pur, à l'aide de méthodes simples, et d'étudier leurs variations au cours de la végétation. Le présent travail porte sur 37 espèces dont la plupart ont une acidité libre hydrosoluble élevée (Pinacées et Taxodiacées) [3].

Méthodes. — Le matériel d'étude à l'état sec est épuisé par l'acétone (Soxhlet). L'acide quinique, — s'il est abondant — cristallise dans l'extrait acétonique; des lavages à l'alcool tiède le séparent des substances extractives. L'acide shikimique cristallise plus rarement. Après séparation éventuelle des cristaux, l'extrait acétonique repris par l'eau subit la fermentation par la levure de boulanger, la défécation par le sous-acétate de plomb, l'action de l'hydrogène sulfuré pour éliminer l'excès de plomb. L'extrait déféqué obtenu, traité à plusieurs reprises par l'ester acétique hydraté, fournit des liqueurs où après amorçage, l'acide shikimique cristallise assez vite, l'acide quinique plus tardivement.

Les méthodes précédentes permettent aussi l'extraction des cyclitols : les acides impurs obtenus peuvent donc renfermer du pinitol ou du séquoyitol. Leur séparation s'effectue par cristallisations fractionnées. On peut également précipiter les quinate et shikimate de baryum par le sous-acétate de plomb et décomposer le précipité par l'hydrogène sulfuré. Toutefois, cette précipitation est loin d'être quantitative. Tanret qui l'avait utilisée ne signale pas cet inconvénient.

Les acides bruts sont purifiés par cristallisations dans l'alcool, reconnus par leur forme cristalline et vérifiés par leurs constantes. Acide quinique : F 184° (distillation sèche au-delà), $[\alpha]_D$ —43° (eau), P. M. 192 (par acidimétrie). Acide shikimique : F 185° (sans distillation sèche), $[\alpha]_D$ —181° (eau), P. M. 174.

Résultats. — Les organes étudiés sont les jeunes feuilles ou aiguilles (ou les pousses des Taxodiacées) récoltées au début de l'été (teinte vert pâle et consistance non fibreuse). Pour quelques espèces, d'autres récoltes ont été faites à divers stades de végétation. Les plantes examinées sont classées ci-dessous. L'acide quinique a été isolé des 26 espèces marquées (Q) et l'acide shikimique des 20 espèces marquées (S); aucun de ces acides n'a été obtenu avec les six espèces marquées (—) (ils s'y trouvent sans doute en quantités trop faibles pour pouvoir être isolés) :

Ginkgoaceæ : *Ginkgo biloba* L. (S).

Taxaceæ : *Torreya nucifera* Sieb. et Zucc. (—); *Taxus baccata* L. (—).

Podocarpaceæ : *Podocarpus Purdieana* Hook. (S).

Pinaceæ : *Picea alba* Link (Q); *P. asperata* Mast. (—); *P. excelsa* Link (Q, S); *P. mariana* B. S. P. (—); *P. orientalis* Carr. (Q, S); *P. pungens* Engelm. (Q); *Tsuga canadensis* Carr. (Q); *T. Sieboldii* Carr. (Q, S); *Pseudo-Tsuga Douglasii* Carr. (Q, S); *Abies cephalonica* Link (Q); *A. cilicica* Carr. (Q, S); *A. concolor* Lindl. (Q); *A. Nordmanniana* Spach (Q, S); *A. Pinsapo* Boiss. (Q, S); *Larix europæa* DC. (Q); *Pseudo-Larix Kæmpferi* Gord. (Q); *Cedrus atlantica* Manetti (Q); *C. Deodara* Loud. (Q, S); *Pinus excelsa* Wall. (Q, S); *P. Laricio* Poir. var. *corsicana* (S); *P. montana* Mill. (Q, S); *P. nigra* Arn. var. *austriaca* (Q, S); *P. parviflora* Sieb. et Zucc. (S); *P. Pinaster* Sol. (Q, S); *P. pinea* L. (Q, S); *P. Strobus* L. (Q, S); *P. sylvestris* L. (Q).

Taxodiaceæ : *Sequoia gigantea* Torr. (Q); *S. sempervirens* Endl. (Q, S); *Cryptomeria japonica* D. Don (S); *Taxodium distichum* Rich. (Q).

Cupressaceæ : *Cupressus arizonica* Greene (—); *Juniperus communis* L. (—).

Les rendements sont très variables suivant les espèces et le stade de végétation; les plus significatifs sont exprimés ci-dessous pour 100 g de matériel sec.

L'acide quinique est surtout abondant dans les jeunes pousses; il diminue quand la croissance est achevée; peu d'espèces en fournissent encore des quantités notables vers l'automne. *Picea excelsa :* 4,1 fin mai, 0 en septembre; *P. orientalis :* 3,9 en juin, 0 en octobre; *Abies cephalonica :* 2,3 en mai, 0,3 en juillet; *A. Pinsapo :* 3,3 en mai, 0 en septembre; *Larix :* 0,3 en avril, 0 en juillet; *Pseudo-Larix :* 1,6 fin mai, 0,15 en août; *Cedrus Deodara :* 1,1 fin avril, 0,3 en septembre; *Pinus montana :* 2,9 en juin, 0 fin juillet; *P. Pinaster :* 0,35 en juin, 0,65 en juillet, 0,05 en août; *Taxodium :* 1,2 en mai, 1,5 en août, 0 en octobre.

L'acide shikimique affecte souvent les jeunes pousses; il succède parfois à l'acide quinique; certains rendements sont plus élevés avec les feuilles âgées. *Ginkgo :* 0,7 en juin, 0,6 en septembre, 0,4 en novembre avec les feuilles tombantes tout à fait jaunes; *Podocarpus :* 2,0 en mai, 0 avec les feuilles d'un an; *Picea excelsa :* 0 en mai, 0,8 en août; *P. orientalis :* 0 en juin, 1,5 en janvier; *Tsuga Sieboldii :* 0,55 en février, *Cedrus Deodara :* 1,9 en août; *Pinus Laricio :* 2,3 en septembre; *P. Pinaster :* 0,1 en juillet,

0,15 avec les aiguilles d'un an; *P. pinea :* 3,2 en juillet, 4,2 avec les aiguilles d'un an; *Cryptomeria :* 0,8 en juillet, 0 avec les pousses d'un an. Le *P. pinea* riche en toute saison, constitue un matériel de choix pour l'obtention de l'acide shikimique.

Le *Sequoia gigantea* n'a pas fourni d'acide shikimique; par contre, un isomère de celui-ci a été obtenu à l'état cristallisé; l'étude de sa constitution est en cours et fera l'objet d'une autre publication.

Les fruits de quelques espèces ont également été examinés. L'acide quinique a été isolé des jeunes cônes de sept espèces : *Picea asperata, P. excelsa, P. mariana, Tsuga Sieboldii* (2,0 fin mai), *Pseudo-Tsuga* (2,7 début juin), *Larix* (2,5 en mai), *Cedrus atlantica* (7,9 en juin, 5,1 début juillet). Ces derniers, récoltés en juin (teinte vert pâle) constituent un matériel de choix pour l'obtention de l'acide quinique. L'acide shikimique a été isolé des jeunes cônes de huit espèces : *Cedrus atlantica* (0,12 début juillet), *Pinus Laricio* (4,1 fin juin), *P. montana, P. nigra* (2,0 en mai), *P. Pinaster* (0,6 en juillet), *P. pinea* (1,5 en juillet), *P. sylvestris* (1,2 en mai), *Cryptomeria.* Dès le début de la lignification (fin juillet), les cônes ne fournissent plus ces acides.

Ainsi, les deux acides recherchés sont aussi fréquents l'un que l'autre chez les Conifères. Ils affectent les fruits comme les organes végétatifs. La régularité de leur répartition confirme l'homogénéité de ce groupe botanique déjà prouvée par l'étude des cyclitols.

En résumé, l'acide quinique a été isolé des feuilles de 26 espèces de Gymnospermes (et des cônes de sept espèces); il se trouve surtout dans les jeunes pousses. L'acide shikimique a été isolé des feuilles de 20 espèces (et des cônes de huit espèces); on le rencontre aussi dans des pousses plus âgées.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) G. Tanret, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 234.
(2) S. Hattori et coll., *Physiologia Plantarum*, 7, 1954, p. 283.
(3) V. Plouvier, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 41, 1959, p. 603.

ZOOLOGIE. — *Une nouvelle association entre une Actinie et un Pagure.* Note (*) de Mme **Michèle Dechancé** et M. **Jean-Pierre Dufaure**, présentée par M. Louis Fage.

La majeure partie des spécimens du Pagure *Anapagurus lævis* (Bell), recueillis dans la région de Banyuls-sur-Mer, vivent en association avec une Actinie, espèce nouvelle du genre *Paracalliactis*, dont les quatre autres espèces connues vivent également en symbiose avec des Pagures (1).

Plusieurs chalutages effectués au large de Banuyls-sur-Mer, à des profondeurs comprises entre 70 et 100 m, ont permis de récolter de nombreux Pagures appartenant à l'espèce *Anapagurus lævis* (Bell) qui vit en Méditerranée et dans l'Atlantique oriental. Sur presque toutes les coquilles de Gastéropodes habitées par ce Pagure était fixée une Actinie. A notre connaissance aucune association semblable n'a encore été signalée pour *A. lævis*.

Cette association semble spécifique : nous ne l'avons pas observée chez un autre *Anapagurus*, voisin d'*A. lævis*, *A. breviaculeatus* Fenizia, abondant dans la région de Banyuls mais à une profondeur plus faible, ni chez d'autres Pagurides de la même région.

Le port de l'Actinie est tout à fait remarquable. On rencontre en effet deux formes; certains individus sont attachés à la manière des *Adamsia*, la base enveloppant complètement l'ouverture de la coquille et le disque buccal se trouvant en position ventrale par rapport au Pagure, alors que d'autres sont fixés en un point variable de la coquille comme le serait toute autre Actinie sur un quelconque substrat.

Quelle que soit d'ailleurs cette position, les proportions du corps de l'Anémone sont toujours les mêmes : la base est large et la colonne peu élevée. Cette base de forme ovale, de contour irrégulier, présente comme chez *Adamsia* un mince feuillet cuticulaire. La colonne aplatie en direction oro-aborale se différencie en un scapus sans ornementation et un scapulus de consistance plus délicate présentant des stries longitudinales qui marquent l'insertion des cloisons. Le disque buccal est large, on y distingue sur son bord extérieur une fosse et un parapet; les tentacules sont marginaux. La surface libre du disque buccal, transparente, laisse voir très nettement l'insertion des cloisons. Les tentacules, courts, fins, côniques, sont au nombre de 48 et disposés semble-t-il, en trois cycles. L'animal, lorsqu'il est irrité, émet des aconties, soit par la bouche, soit en différents points situés près de la base. Aucun cinclide n'a pu être distingué même après observation à la loupe, cependant l'étude anatomique a montré leur existence : ils se trouvent vers la base et vraisemblablement disposés en une rangée circulaire. La teinte générale est blanche. Nous avons mesuré

différents individus : la base, dans sa plus grande dimension, a de 4 à 10 mm de diamètre, la hauteur de la colonne n'excède pas 5 mm.

Le cnidome a été étudié dans les aconties, la paroi du corps et les tentacules. Les aconties renferment des basitriches dont la longueur varie entre 21 et 28 μ pour 6 à 7 μ de largeur, la paroi du corps des basitriches également de 8 à 13 μ de longueur, les tentacules des basitriches longs de 10 à 12 μ et des spirocystes.

Les cloisons mésentériques sont réparties en quatre cycles. Le premier cycle parfait et stérile présente deux loges directrices, auxquelles correspondent deux siphonoglyphes pharyngiens. Les cycles 2 et 3 imparfaits portent les gonades, le 4e cycle est seulement ébauché. Quoique certaines cloisons soient très incomplètes, on ne peut parler de macro- et de microcnèmes. Le nombre de mésentères est le même à la base et au sommet de la colonne. Les muscles rétracteurs longitudinaux sont diffus. Le disque buccal présente un sphincter mésogléen mais celui-ci est peu développé. La musculature longitudinale des tentacules est endodermique. Nous avons observé la présence de cinclides tout à fait typiques. Chez deux individus les gonades étaient développées et de sexe femelle.

Les caractères suivants : présence d'un sphincter mésogléen, présence de basitriches dans les aconties, 1er cycle de cloisons parfait et stérile, cloisons non divisibles en macro- et microcnèmes nous permettent de classer cette espèce dans la famille des *Hormathiidæ*. L'ensemble des caractères biologiques, morphologiques et anatomiques correspond à la diagnose du genre *Paracalliactis* donnée par Carlgren (2).

Le genre *Paracalliactis* compte quatre autre espèces (2) : *P. stephensoni* Carlgren (3), associé à *Parapagurus pilosimanus* (au large de l'Irlande, 1976 m); *Paracalliactis michælsarsi* Carlgren (3); associé à un Pagure indéterminé, peut-être également *Parapagurus pilosimanus*, étant donné la profondeur de récolte (au large du golfe de Gascogne, 4 700 m); *Paracalliactis involvens* (Mc Murrich) (1) (Pacifique, au large de l'Équateur, 1355 m), et *Paracalliactis valdiviæ* Carlgren (4), associé à *Parapagurus andersoni* et à *P. bicristatus* (au large de l'Afrique orientale, 628-823 m).

Par les éléments du cnidome et par la taille des individus, l'Actinie décrite ici est distincte des autres *Paracalliactis;* nous proposons le nom de *Paracalliactis lacazei* sp. nov. pour cette espèce dont la diagnose est : 48 tentacules et 48 paires de cloisons; taille de l'ordre de quelques millimètre; longueur des basitriches des aconties entre 21 et 28 μ, de la paroi du corps entre 8 et 13 μ, des tentacules entre 10 et 12 μ : vit en symbiose avec *Anapagurus lævis*.

On notera que cette espèce est la première du genre qui soit associée à un Pagure autre qu'un *Parapagurus*, la première aussi signalée en Méditerranée et à une profondeur relativement faible. Le manque d'informations

ne permet pas pour l'instant de savoir si cette association existe en dehors de la Méditerranée.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) L'auteur de l'espèce *Adamsia ? involvens*, rattachée au genre *Paracalliactis* par Carlgren, indique simplement que les spécimens étaient fixés sur des coquilles de Gastéropodes.

(2) O. CARLGREN, *K. svensk Vetensk. Akad. Handl.*, 1949.

(3) O. CARLGREN, *Zeitz. Morph. u. Okol.*, 12, 1928, p. 165.

(4) O. CARLGREN, *Wiss. Ergebn. d. Deutschen Tiefsee Exped.*, 22, 1928, p. 4.

[*Laboratoire Arago (Banyuls-sur-mer) et laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*]

EMBRYOLOGIE. — *Morphogenèse des voies génitales mâles de* Galemys pyrenaicus *G.* (*Mammifère Insectivore*). Note (*) de M. **Antoine Peyre**, transmise par M. Albert Vandel.

L'appareil génital mâle des Mammifères Insectivores présente une très grande diversité anatomique. L'homologie et la classification des différentes glandes annexes a pu être récemment abordée sur des bases embryologiques précises. C'est à Godet (1), (2), (3) qu'on doit une première tentative de classification basée principalement sur l'origine embryologique des glandes contrôlées par les hormones mâles et sur les glandes constituées par les restes des canaux de Müller.

Anatomiquement l'appareil génital mâle du Desman comprend :

— une glande prostatique bilobée avec quatre canaux efférents, deux canaux débouchant en position crâniale et latéro-ventrale à la base du sac vésical et deux canaux débouchant plus caudalement et ventralement dans l'urètre;

— deux glandes déférentielles ou ampoules séminales ou encore glandes A_3 de Godet sur les canaux déférents au point de départ des épididymes. Ces glandes situées dans le *conus inguinalis* sont moins importantes que chez la Taupe;

— une paire de glandes bulbo-urétrales ou de Cowper situées dorsalement par rapport à l'urètre et en position ischio-pubienne.

Embryologiquement, on peut résumer de la façon suivante l'évolution chronologique des différentes ébauches de l'appareil génital :

— Au stade bisexué (embryon de 13-14 mm), le sinus uro-génital est un canal constitué d'un épithélium à cellules claires sur lequel débouchent, au niveau de l'arc pelvien et dorsalement, les canaux de Müller encadrés par les canaux de Wolff. L'insertion se fait presque perpendiculairement au sinus.

— Au stade 20-21 mm, le sinus uro-génital s'est considérablement développé. La lumière du canal sinusaire, triangulaire au niveau du tubercule génital, s'aplatit dorso-ventralement. Au-dessous de la fourchette du corps caverneux, de la paroi dorsale du sinus partent en direction crâniale les bourgeons des glandes bulbo-urétrales qui, quelques microns plus haut, s'orienteront en direction caudale décrivant ainsi un V renversé. Au niveau de la ceinture pelvienne la paroi ventrale du sinus est constituée par deux diverticules pleins : les ébauches de la première paire de bourgeons prostatiques partiront des parois latéro-externes de ces diverticules, et plus crânialement, à partir des extrémités latérales du sinus dont l'expansion latérale est remarquable, partent les ébauches de la deuxième paire de bourgeons prostatiques. Presque au même niveau mais sur la paroi dorsale

viennent déboucher perpendiculairement au sinus le résidu caudal des canaux de Müller encadrés par les canaux de Wolff.

— Au stade près du terme, nous retrouvons une position identique pour l'ensemble des ébauches. On notera une position plus crâniale des canaux de Wolff et du résidu müllérien à la base du canal vésical indiquant une translation crâniale de ces ébauches par suite du développement des parois sinusaires. Le sinus uro-génital au niveau prostatique ne présente aucune expansion dorsale et au niveau du tubercule génital existe une simple courbure en direction dorso-ventrale; il n'y a pas de S pelvien comme chez la Taupe.

On peut donc constater que les trois types de glandes contrôlées par les hormones mâles et caractéristiques des Talpidés se retrouvent chez le Desman. On retrouve une paire de glandes issues du canal mésonéphritique situées au début du canal déférent, ce sont les *ampullæ seminales* ou les *glandes* A_3 de Godet; deux paires de glandes nées aux dépens du sinus uro-génital endodermique, ce sont les *glandes prostatiques*; une paire de glandes nées aux dépens de la portion ectodermique du sinus uro-génital, ce sont les *glandes bulbo-urétrales ou de Cowper*. Le tronçon sinusaire des canaux de Müller peut persister jusque chez le jeune mâle immature, alors que chez la Taupe, il a disparu chez l'embryon au stade 22 mm. Il n'y a plus de vestige chez l'adulte.

Sur le plan de la morphogenèse génitale comparée des Mammifères Insectivores *Lipotyphla*, on constatera que l'évolution simple du sinus uro-génital (absence de poche dorsale) fait de *Galemys* un des Talpidés les plus primitifs; ce caractère propre à *Galemys* et la disposition primitive des glandes A_3 à la base du canal déférent confirment les observations de Godet : les Talpidés possèdent des voies génitales moins évoluées que les Soricidés et les Érinacéidés.

En résumé, la morphogenèse des voies génitales mâles de *Galemys* est d'un type des plus primitifs parmi les Mammifères Insectivores *Lipotyphla*.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1094.

(2) *Ann. Sc. Nat.* (*Zool.*), 13, 1951, p. 277-288.

(3) *Mammalia*, 16, 1952, p. 24-36.

(4) Nous ne tiendrons pas compte des glandes non contrôlées par les hormones mâles : glandes para-urétrales, préputiales et paragénitales dont l'importance est moindre ou nulle pour la reproduction.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Rôle du mésoderme dans le développement du bourgeon de membre chez l'embryon de Poulet.* Note de Mme **Madeleine Kieny**, présentée par M. Robert Courrier.

Le mésoderme d'un jeune bourgeon de membre ou le mésoderme présomptif du membre de poulet est capable d'induire un membre surnuméraire, lorsqu'il est greffé sous l'ectoderme banal.

Le bourgeon de membre de l'embryon de poulet apparaît pendant le 3e jour de l'incubation, entre les stades 16 et 17 de Hamburger et Hamilton (1). Il est constitué d'une pulpe mésodermique recouverte d'une gaine ectodermique dont le bord distal s'épaissit bientôt pour former une crête, bien connue sous le nom de cape apicale [Saunders (2)] (stade 17 à 18).

Quel est, de ces deux constituants, celui qui déclenche l'excroissance du bourgeon et joue le rôle de l'inducteur primaire du membre ?

Cette question a été résolue chez les Amphibiens Urodèles par les travaux de Balinsky (3), Harrison (4) et Rotmann (5) qui ont mis en évidence l'action inductrice du mésoderme sur l'ectoderme sus-jacent au moment de l'apparition du bourgeon de membre.

Chez l'embryon de poulet, on connaît le rôle de la cape apicale ectodermique du bourgeon de membre déjà évolué (stade 18 de Hamburger et Hamilton) dans la croissance et dans la différenciation des articles du membre [Saunders (2), Zwilling (6), et surtout Hampé (7)]. Toutefois, ce rôle ne semble pas être exclusif, car, tout récemment, Bell, Kaighn et Fessenden (8) ont montré que le mésoderme seul de stade 19, privé d'ectoderme, est capable de se différencier en greffe cœlomique et de donner naissance à une structure rappelant un membre, mais dépourvue de formations tégumentaires.

Nous avons voulu prouver, par de nouvelles interventions pratiquées à un stade plus jeune, le rôle du mésoderme dans la détermination précoce des membres.

Les expériences consistent à prélever du mésoderme latéral (stades 15 à 16 et 17) au niveau de l'ébauche présumée du bourgeon de membre (de l'aile ou de la patte) ou encore du mésoderme d'un très jeune bourgeon de membre (stades 17 et 17 à 18). Selon la carte des territoires présomptifs de Saunders (2) et de Hampé (9), seuls sont déterminées à ce stade les ébauches des ceintures et d'une partie de l'os stylopodial. Le mésoderme est séparé de l'ectoderme qui le recouvre par l'action du versène [Zwilling (6)], dans une première série, de la trypsine [Moscona (10)], dans une deuxième série expérimentale. Le fragment de mésoderme ainsi obtenu est ensuite greffé dans l'aire pellucide d'un embryon de 15 à 23 somites (stades 12 à 14 de Hamburger et Hamilton) à égale distance des futures ébauches de l'aile et de la patte. Le mésoderme se trouve ainsi mis en contact avec la région de

la somatopleure destinée normalement à former le flanc de l'embryon compris entre l'aile et la patte.

Les hôtes sont sacrifiés au 11e jour d'incubation. Le squelette est mis en évidence par la technique de Lundvall.

Première série expérimentale : Greffe du mésoderme après l'action du versène. — Les résultats globaux de cette série sont consignés dans le tableau. Sur 50 embryons hôtes, qui ont vécu au-delà de 7 jours, 18 présentent un membre surnuméraire plus ou moins bien formé; dans deux cas, ce membre est double. La nature du membre surnuméraire (3 ailes et 15 pattes) est conforme à la nature du mésoderme implanté. Ces 18 membres sont tous recouverts d'ectoderme, qui s'est différencié en germes plumaires ou en écailles selon la nature du mésoderme sous-jacent. Dans la majorité des cas le membre surnuméraire possède trois articles. Huit membres surnuméraires de type patte sont particulièrement bien formés et les différentes pièces osseuses y sont facilement identifiables. Le péroné n'est pourtant présent que dans un seul cas. Le nombre des rayons des pattes surnuméraires varie de 1 à 6.

Le membre surnuméraire pousse toujours vers l'extérieur, comme un membre normal et se trouve placé dans le même plan que les membres de l'hôte, malgré l'orientation quelconque du greffon par rapport à l'hôte. Il semble donc qu'à ce stade précoce le mésoderme ne possède pas encore de polarité établie et se différencie en direction de l'ectoderme qui le recouvre. Vingt-cinq embryons présentent, à l'emplacement du greffon, une formation cartilagineuse (ceinture et partie du stylopode) qui correspond à la valeur prospective du mésoderme greffé.

Dans sept cas, enfin, le greffon n'a pas été retrouvé et l'hôte ne montre aucune différenciation cartilagineuse supplémentaire.

Deuxième série expérimentale : Greffe du mésoderme après l'action de la trypsine. — Sur les 59 embryons hôtes, un seul embryon présente une structure surnuméraire de type membre. Sur les 58 embryons restants, 10 présentent une formation cartilagineuse conforme à la valeur prospective du greffon mésodermique. Les 48 autres embryons ne montrent aucune différenciation cartilagineuse supplémentaire.

Comparaison des résultats obtenus après greffe du mésoderme de membre soumis à l'action du versène, d'une part, de la trypsine, d'autre part.

	Versène.	Trypsine.
Nombre d'embryons hôtes	72	103
Nombre d'embryons hôtes morts avant 7 jours d'incubation	22	44
Formation de membre surnuméraire	18	1
Différenciation de masses cartilagineuses selon la valeur prospective du greffon	25	10
Greffon non retrouvé	7	48

Alors que nous avions obtenu une forte proportion (18 sur 50 évolués) de membres surnuméraires avec le mésoderme traité au versène, le méso-

derme, après le passage dans la solution de trypsine, a fourni une seule différenciation médiocre sur 58 cas négatifs (tableau). Cette différence d'action entre les deux agents est remarquable et ne peut encore être expliquée.

Conclusions. — Le mésoderme d'un jeune bourgeon de membre ou le mésoderme présomptif du membre est capable de provoquer l'apparition d'un membre surnuméraire, lorsqu'il est greffé sous l'ectoderme banal. L'ectoderme banal, sous l'influence du mésoderme greffé, participe à l'édification du membre.

Il reste à savoir si le mésoderme, ainsi greffé en dehors du territoire du membre, induit dans l'ectoderme banal la formation d'une crête apicale ectodermique. Le rôle exact de l'ectoderme dans l'édification du membre induit reste encore à préciser.

(1) V. Hamburger et H. L. Hamilton, *J. Morph.*, 88, 1951, p. 49-92.
(2) J. W. Saunders, *J. exp. Zool.*, 108, 1948, p. 363-403.
(3) B. I. Balinsky, *W. Roux. Arch.*, 123, 1931, p. 565-648.
(4) R. G. Harrison, *J. exp. Zool.*, 25, 1918, p. 413-462.
(5) E. Rotmann, *W. Roux. Arch.*, 124, 1931, p. 747-794 et 129, 1933, p. 85-119.
(6) E. Zwilling, *J. exp. Zool.*, 128, 1955, p. 423-442.
(7) A. Hampé, *Contribution à l'étude du développement et de la régulation des déficiences et des excédents dans la patte de l'embryon de poulet* (*Thèse de Doctorat*). *Arch. Anat. micr. Morph. exp.* (sous presse), 1959.
(8) E. Bell, E. Kaighn et L. M. Fessenden, *Devel. Biol.*, 1, 1959, p. 101-124.
(9) A. Hampé, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 46, 1957, p. 265-281.
(10) A. Moscona, *Exp. Cell. Res.*, 3, 1952, p. 535-539.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

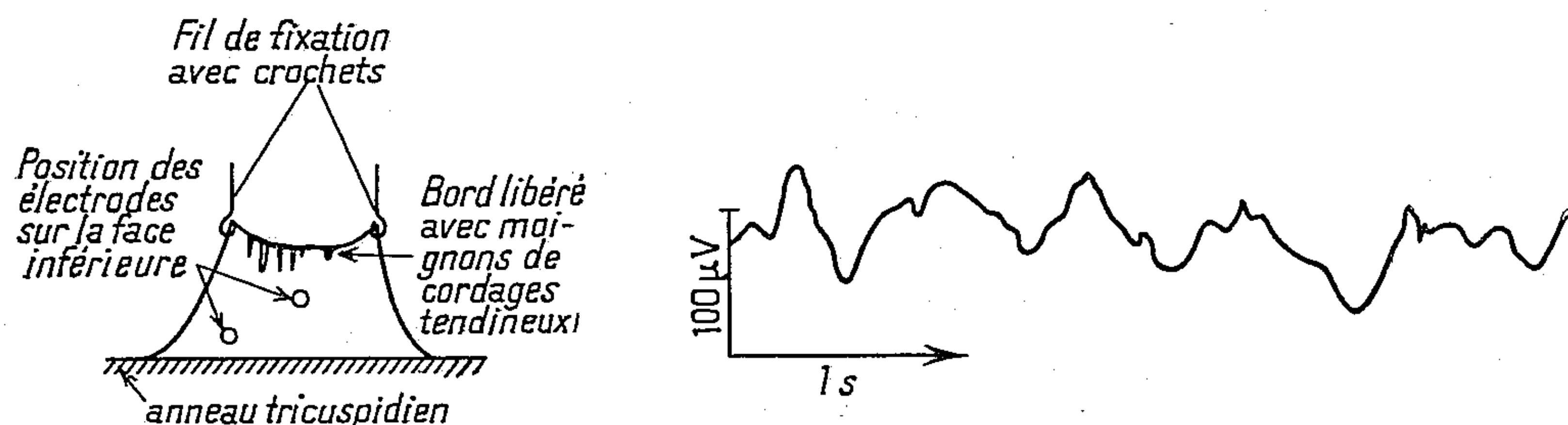
PHYSIOLOGIE CARDIAQUE. — *De la mécanique tricuspidienne.* Note (*) de M. **Boris Rybak**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

Les opinions divergent en ce qui concerne les mécanismes de l'occlusion des valvules auriculo-ventriculaires — et notamment de la valvule droite — du cœur des Mammifères; certains considèrent, depuis Lower (1669), que la fermeture de la tricuspide est purement passive; d'autres, depuis Kürschner (1844), que le système muscles papillaires-cordages tendineux assure fondamentalement les mouvements. La mise en œuvre de la technique permettant la survie fonctionnelle relativement prolongée (2 h) du cœur entier, extirpé, totalement ouvert de Mammifère [1] m'a permis d'observer directement l'intérieur du cœur droit d'un gros Mammifère et de mettre en évidence des mouvements tricuspidiens d'origine *pariétale.* J'opère de la façon suivante :

Le cœur de Mouton est prélevé aux abattoirs et immédiatement plongé dans une solution de Tyrode héparinée à environ 40 mg/l dont la température est celle de l'ambiance. Le tronc brachio-céphalique est clampé (il sera ultérieurement ligaturé) et l'aorte est aussitôt injectée à l'aide d'une poire avec la même solution de Tyrode de façon à chasser au mieux le sang des coronaires. Une perfusion de solution de Tyrode héparinée et constamment oxygénée est instituée aussitôt après et la préparation est transportée dans les plus brefs délais, en bouteille isotherme, au laboratoire où elle est immergée, toujours sous perfusion coronaire, dans une cuve renfermant environ 3 l d'une solution de Tyrode oxygénée dont la température est d'environ 18° C. Les pointes ventriculaire et auriculaires sont assujetties sur le fond de paraffine de cette cuve à l'aide de poids de 20 g. Le ventricule droit est ouvert, soit par la face dorsale, en longeant le septum inter-ventriculaire, pour l'observation des valves septale et infundibulaire, soit par la face ventrale, en longeant le bord supérieur de l'artère coronaire interventriculaire, pour l'observation de la valve postérieure. L'oreillette droite est ouverte par deux incisions rectangulaires à partir du point auriculo-ventriculaire où s'arrêtait la ventriculotomie : l'une des incisions auriculaires est faite selon la direction postéro-interne (ou antéro-interne selon la face d'ouverture), l'autre — perpendiculaire à la précédente — longe la zone supérieure de la ligne auriculo-ventriculaire. Le pan ainsi libéré de l'oreillette droite est rabattu et son angle libre est assujetti par un poids de 20 g. On parachève l'ouverture en rompant l'anneau tricuspidien au niveau de la jonction des valves septale et postérieure (ou des valves antérieure et postérieure selon la face d'ouverture) et l'angle ainsi libéré de la paroi ventriculaire est également assujetti par un poids de 20 g. Toutes les observations sont faites à des températures inférieures

à 27° C, point au-delà duquel l'oxygénation ventriculaire devient insuffisante.

Dans ces conditions, des contractions auriculo-ventriculaires droites sont maintenues et le jeu des muscles papillaires est particulièrement visible. On procède ensuite à la désinsertion des valves en sectionnant les cordages tendineux. Toute turbulence du liquide physiologique étant alors annulée par arrêt de la perfusion et de l'oxygénation, on constate que, suivant la face d'ouverture, les valves septale et antérieure ou la valve postérieure et les cordages qui les prolongent sont animés de mouvements rythmiques synchrones des mouvements des muscles papillaires séparés. Ces mouvements valvulaires sont indépendants de la systole auriculaire comme on peut s'en assurer en procédant à une section sub-totale de l'autre bord



supérieur du sillon auriculo-ventriculaire de façon à permettre encore le passage de l'influx auriculaire vers le nœud d'Aschoff-Tawara : l'anneau tricuspidien n'est plus alors sollicité par des mouvements auriculaires, mais les valves poursuivent leurs mouvements. De plus, dans un ventricule droit partiellement asphyxié, la paroi est immobile mais les muscles papillaires et les valves séparés les uns des autres montrent encore des contractions. Bien mieux, dans un cœur droit ouvert et arrêté par vieillissement limité, l'adjonction d'adrénaline peut réanimer valves et muscles papillaires séparés sans réanimer la paroi ventriculaire. L'influx venant du nœud d'Aschoff-Tawara doit donc gagner, en tout premier lieu et simultanément, les muscles papillaires et l'anneau tricuspidien. On doit attribuer les mouvements valvulaires aux contractions de leurs fibres musculaires basales. J'ai procédé à l'enregistrement électrique de potentiels tricuspidiens en faisant émerger la valve considérée hors de la solution de Tyrode et en la maintenant étalée à l'aide de crochets adaptés à des fils plombés (poids de l'ensemble 70 mg). La figure ci-dessus montre le type de tracés obtenus après préamplification par dérivation bipolaire de contact (électrodes-pinceaux) de la valve antérieure.

A partir des conceptions anciennes et des données nouvelles, on peut schématiser le cycle tricuspidien de la façon suivante :

Systole auriculaire : début, valvule ouverte (flux sanguin auriculo-ventriculaire); fin, les valves commencent à se rapprocher (mouvements venant du déplacement auriculaire + remplissage ventriculaire).

Intersystole (ventriculaire) : fermeture totale des valves par des mouvements *simultanés* de traction par le système muscles papillaires-cordages tendineux et d'affrontement valvulaire d'origine *murale*; ce mouvement d'affrontement amène un gauchissement des valves assurant une occlusion plus parfaite (accentuation des accolements commissuraux), tandis que la masse sanguine intra-ventriculaire favorise par pression une oblitération hermétique.

Systole ventriculaire : le système muscles papillaires-cordages tendineux empêche l'éversion des valves, tandis que la base ventriculaire en contraction comprime la zone auriculo-ventriculaire.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) B. Rybak et H. Cortot, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 967.

(*Zoophysiologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet, sur la glande sous-maxillaire de la Souris, de la thyroïdectomie par iode radioactif* (^{131}I). Note de Mme **Jeanne Raynaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les hormones androgènes exercent une action stimulatrice sur le segment tubuleux de la glande sous-maxillaire des souris privées de leur thyroïde, mais elles ne peuvent rétablir une secrétion normale; cette sécrétion ne peut se faire que sous l'action conjuguée des hormones thyroïdiennes et testiculaires ou thyroïdiennes et surrénaliennes.

Le rôle respectif des hormones testiculaires et des hormones thyroïdiennes dans le conditionnement du segment tubuleux de la sous-maxillaire, chez la Souris, bien qu'ayant fait l'objet de différents travaux, reste incomplètement précisé.

D'une part on sait que les hormones androgènes sont responsables du développement de ce segment chez les mâles, d'autre part, il a été décrit [Arvy et Gabe (2)] une régression complète des tubes sécréteurs, dans ce sexe, après thyroïdectomie. Les hormones testiculaires n'auraient-elles donc plus d'action stimulatrice vis-à-vis de la sous-maxillaire en l'absence de la thyroïde ?

Nous avons repris l'étude de ce problème en détruisant la thyroïde dans les deux sexes au moyen de l'iode radioactif.

Technique expérimentale. — Une dose de 220 à 300 μC d'iode radioactif, sous forme de INa (^{131}I) a été injecté à des souris mâles et femelles. Celles-ci ont été sacrifiées de 30 à 45 jours après l'injection. Toutes ont perdu un peu de poids (de 2 à 5 g). L'examen histologique sur coupes sériées révèle que la thyroïde est complètement détruite. A l'emplacement de la glande on ne trouve plus qu'un tissu fibreux parcouru par des capillaires et envahi par des macrophages. Il n'y a plus aucun vestige d'organisation folliculaire ni de colloïde (*fig.* 2).

Résultats obtenus. — 1° *Effet de la radiothyroïdectomie sur les sous-maxillaires des souris femelles.* — La glande sous-maxillaire a diminué très sensiblement de poids. A l'examen histologique elle présente une glande acineuse légèrement hypertrophiée et par contre un segment tubuleux complètement atrophié. Celui-ci n'est plus représenté que par de rares tubes dispersés, très étroits (22 à 26 μ de diamètre) et complètement dépourvus d'activité sécrétrice (*fig.* 3).

2° *Effet de la radiothyroïdectomie sur les sous-maxillaires des souris mâles.* — Chez ces souris, la sous-maxillaire pèse moins que celle des témoins. La glande acineuse n'est que très légèrement hypertrophiée, et la glande tubuleuse est à peine moins développée que normalement. Les tubes restent nombreux et larges (50 à 51 μ de diamètre) (*fig.* 4). Cependant l'activité sécrétrice de leurs cellules est altérée. Elles ne contiennent que

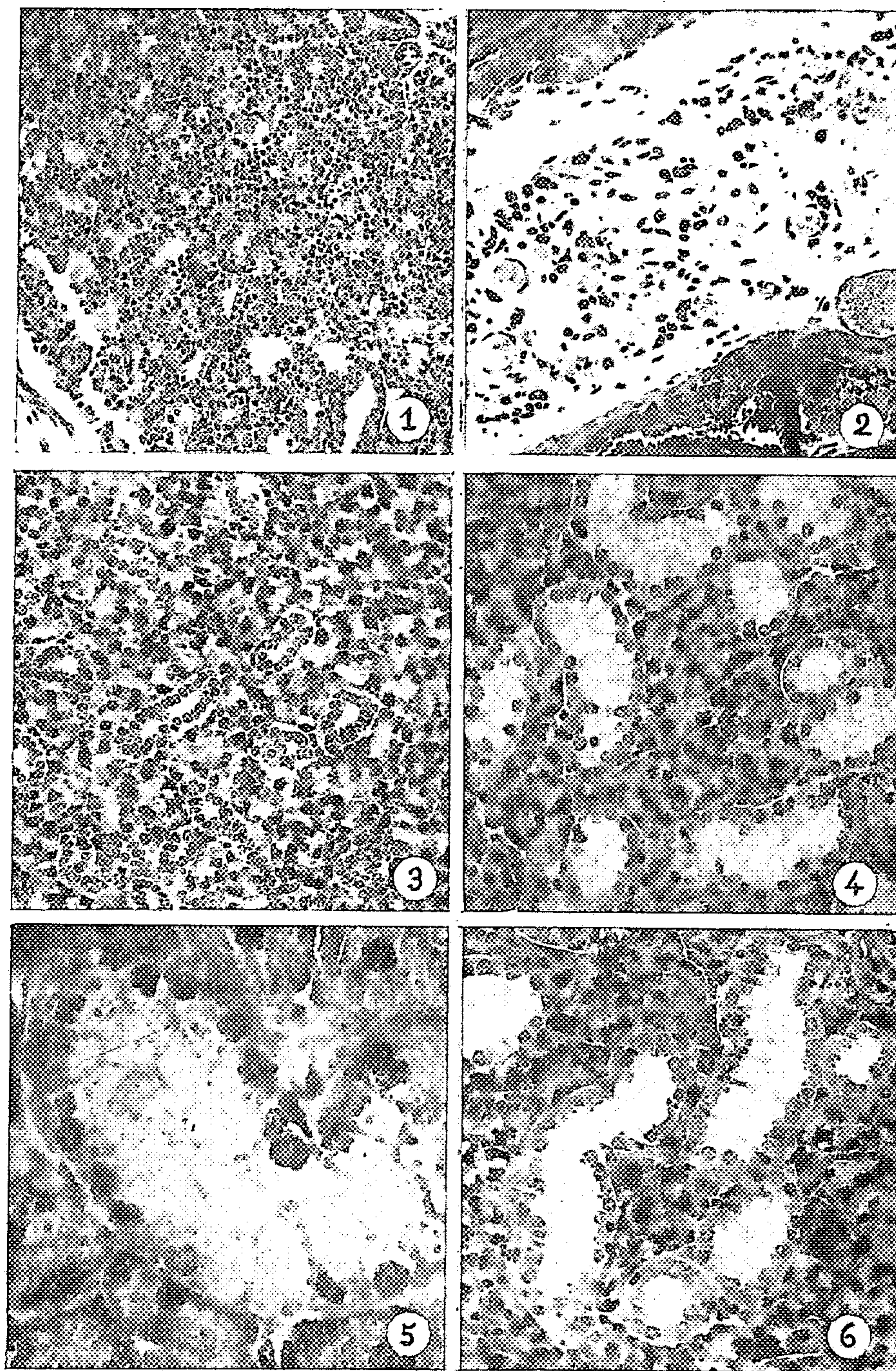


Fig. 1. — Thyroïde normale de Souris (G × 125).
Fig. 2. — Thyroïde détruite après injection d'iode radioactif à la Souris (G × 125).
Fig. 3. — Sous-maxillaire de souris femelle radiothyroïdectomisée depuis un mois (G × 250).
Fig. 4. — Sous-maxillaire de souris mâle radiothyroïdectomisée depuis un mois (G × 250).
Fig. 5. — Tube sécréteur d'une sous-maxillaire de mâle radiothyroïdectomisé (G × 560).
Fig. 6. — Sous-maxillaire de souris femelle radiothyroïdectomisée, traitée par la testostérone (G × 250).

de fines granulations et il n'y a pas de sécrétion dans la lumière des tubes (*fig.* 5). La synthèse complète de la sécrétion n'a donc pu se faire en l'absence d'hormone thyroïdienne.

3° *Effet de l'injection d'hormone androgène à des femelles thyroïdectomisées.* — Quatre semaines après l'injection d'iode radioactif, quatre souris ont reçu une dose totale de 6 mg de propionate de testostérone en 10 jours. Chez ces femelles les sous-maxillaires ont augmenté de poids. Elles présentent toutes un segment tubuleux bien développé (*fig.* 6) avec des tubes nombreux et larges (leur diamètre atteint 49 μ) mais ils sont dépourvus de sécrétion. Le propionate de testostérone a donc été capable, en l'absence de la thyroïde, de provoquer le développement du segment tubuleux, mais il n'a pu rétablir une sécrétion normale.

Discussion. — Ces expériences indiquent que la thyroïdectomie entraîne une atrophie totale du segment tubuleux chez les souris femelles et confirment le rôle de la thyroxine dans le maintien de ce segment, dans ce sexe ([3]). Elles indiquent de plus que la thyroïdectomie ne provoque qu'une légère régression des tubes sécréteurs chez les mâles, mais empêche la sécrétion normale de se faire. On aurait pu penser que ce résultat était dû à une diminution de la sécrétion testiculaire chez les souris mâles thyroïdectomisées. Cependant l'examen de l'appareil génital de ces souris ne permet pas de retenir cette hypothèse car il n'a subi aucune régression.

On peut donc conclure de ces expériences, que la testostérone exerce une action stimulatrice sur le segment tubuleux de la sous-maxillaire en l'absence de la thyroïde, mais que cette action est insuffisante pour rétablir la totalité des processus de la synthèse de la sécrétion. Cette synthèse ne peut se faire que sous l'action conjuguée des hormones thyroïdiennes et testiculaires, comme chez le Rat ([4]) ou encore par l'action simultanée des hormones thyroïdiennes et surrénaliennes ([5]).

([1]) J. Raynaud, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2045.
([2]) L. Arvy et M. Gabe, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1611.
([3]) J. Raynaud, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 245.
([4]) B. Grad et C. P. Leblond, *Endocrinology*, 45, 1949, p. 250.
([5]) J. Raynaud, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1081.

(*Institut Pasteur, Laboratoire de l'Institut du Radium et Laboratoire de Sannois.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Masculinisation des femelles de la Crevette à hermaphrodisme protérandrique* Lysmata seticaudata, *par greffe de glandes androgènes. Interprétation de l'hermaphrodisme chez les Décapodes. Note préliminaire.* Note de Mme **Hélène Charniaux-Cotton**, présentée par M. Pierre-Paul Grassé.

La femelle de la Crevette hermaphrodite protérandrique, *Lysmata seticaudata*, peut réacquérir la morphologie mâle après la greffe d'une glande androgène. Il n'y a donc pas de facteur inhibiteur des glandes androgènes chez la femelle. Les *L. seticaudata* sont des mâles génétiques qui peuvent fonctionner comme femelles par suite de la disparition de leurs glandes androgènes.

Les Crustacés supérieurs sont en général gonochoriques. Cependant, chez les mâles de certains Amphipodes comme *Orchestia mediterranea* et de quelques Décapodes comme les Gébies, la gonade possède une région ovarienne où ne s'accomplit pas de vitellogenèse. De plus, quelques espèces de Décapodes présentent un hermaphrodisme protérandrique fonctionnel. La gonade, durant la phase mâle, présente également une région ovarienne. C'est le cas de *L. seticaudata* et de *Pandalus borealis*.

Dans une précédente Note [1], j'ai donné les premiers résultats de recherches entreprises sur *L. seticaudata* : la glande androgène est présente durant la phase mâle, et a disparu chez les individus entrés dans la phase femelle. Veillet [2] chez la même espèce et un peu plus tard Carlisle [3] chez *Pandalus borealis* ont confirmé ces observations.

Les glandes androgènes étant responsables de la différenciation sexuelle mâle, et inhibitrices de la vitellogenèse et des caractères externes femelles [4], leur disparition explique les phénomènes de l'inversion sexuelle.

Masculinisation expérimentale des femelles. — Quel est le déterminisme de la disparition des glandes androgènes ? Pour répondre à cette question, j'ai effectué à la Station zoologique de Naples, en juin dernier, diverses sortes d'expériences dont l'une est la greffe de glandes androgènes dans des femelles.

Des femelles de *Lysmata* ont reçu chacune une glande androgène ne montrant pas encore de signe de dégénérescence avancée. Un mois après l'implantation, dix Crevettes sont prélevées au hasard et sacrifiées ; un mois plus tard, huit nouveaux individus sont sacrifiés. Dans les conditions expérimentales, l'intermue des mâles et des femelles dure une douzaine de jours. Les opérés ont donc mué, les premiers au moins deux fois, les seconds au moins quatre fois.

Sur ces 18 femelles pourvues d'une glande androgène, sept ont acquis des caractères externes mâles.

Comme l'indique le tableau, deux femelles ne présentent qu'un début de masculinisation ; la femelle 1 a acquis une stilamblys, la femelle 2 un *appendix masculina.* Chez les cinq autres femelles, la première paire de

pléopodes est masculinisée; la deuxième paire est soit restée femelle, soit masculinisée; deux femelles ont un *appendix masculina* à droite, deux autres présentent les deux *appendix masculina*. Seule la femelle 7, la plus masculinisée, montre des épines sternales (sur les deux premiers segments abdominaux). La vitellogenèse a été inhibée chez les sept femelles. L'activité gamétogénétique est en cours d'étude et fera l'objet d'une publication ultérieure.

	Durée de la greffe.	Stilamblys (*pl.* I)		Appendix masculina		Épines sternales.
		gauche.	droit.	gauche.	droit.	
1...........	1	+	0	0	0	0
2...........	1	0	0	0	+	0
3...........	2	+	+	0	0	0
4...........	1	+	+	0	+	0
5...........	2	+	+	0	+	0
6...........	2	+	+	+	+	0
7...........	1	+	+	+	+	2

Particularités morphologiques des premiers pléopodes chez les femelles masculinisées. — Chez les mâles, l'extrémité de l'endopodite des premiers pléopodes porte de petites soies en forme de crochets (stilamblys) qui disparaissent lors de la mue d'inversion sexuelle. Chez la femelle masculinisée, ces soies ne réapparaissent pas à l'extrémité de l'endopodite, mais celui-ci devient bifide, une stilamblys se formant sur le bord interne, comme le montre la figure (♀ m).

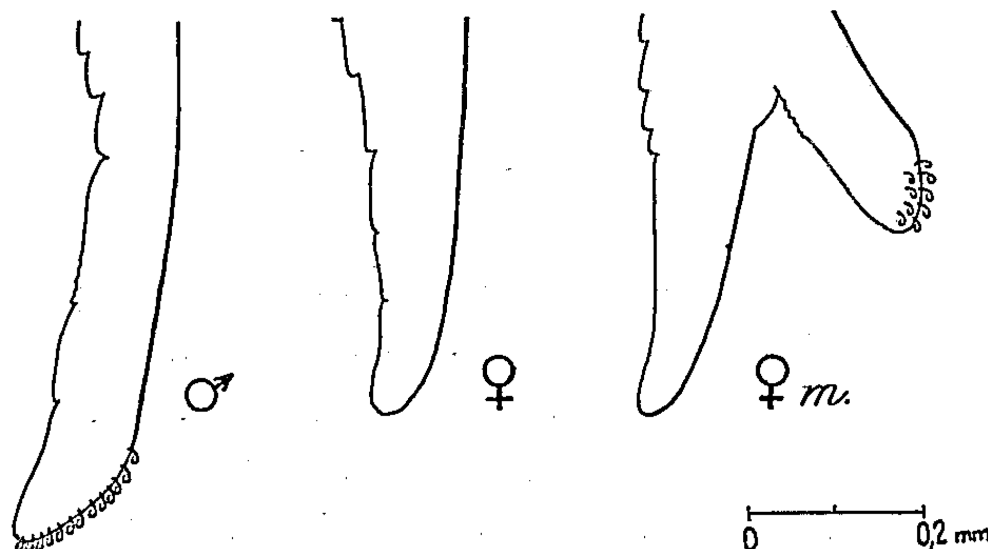
Conclusions. — La masculinisation des femelles de *L. seticaudata*, après la greffe d'une glande androgène, est le *premier résultat expérimental de ce genre obtenu chez un Décapode*. Les greffons montrent un mois et deux mois après l'opération un état de parfaite survie. Ceci indique qu'*il n'existe pas de facteur inhibiteur de la glande androgène dans le sang de la femelle.* Il semble donc que la disparition de cet organe n'est pas causée par un facteur hormonal. Nous pensons que la disparition des glandes androgènes s'explique de la manière suivante : ces glandes, qui sont du type holocrine, fondent plus vite qu'elles ne régénèrent à partir d'un certain moment, probablement par suite d'un accroissement de la demande en hormone mâle.

Interprétation de l'hermaphrodisme. — J'ai déjà étayé l'affirmation que l'ébauche gonadique chez un Malacostracé évolue en ovaire en l'absence d'hormone androgène, quel que soit le sexe génétique de l'individu ([5]), ([6]). *Cette différenciation anhormonale de l'ovaire explique la présence d'une région ovarienne dans les gonades de certains mâles.* En effet, chez ces mâles, l'hormone androgène intervient alors que l'ébauche gonadique a déjà eu le temps d'évoluer en ovaire, comme j'ai pu l'observer chez *Orchestia mediterranea* ([5]), ([6]).

Si les glandes androgènes d'un mâle à gonades hermaphrodites viennent à disparaître, la vitellogenèse peut s'accomplir dans la région ovarienne,

et le mâle s'inverse en femelle. C'est certainement le cas pour les populations de *Pandalus borealis* où, à côté des individus hermaphrodites, existent des femelles normales (7).

Si le sexe mâle est homogamétique (*ZZ*), les femelles génétiques (*ZW*) de ces populations finiront par disparaître, puisqu'elles donnent naissance à moitié d'hermaphrodites et moitié de femelles génétiques. L'espèce ne sera plus constituée que de mâles comme chez *Lysmata seticaudata* et la plupart des populations de *P. borealis.* Notre hypothèse de l'homogamétie des mâles n'est pas gratuite. En effet, chez *Orchestia gammarella,* en croisant une femelle normale avec une femelle masculinisée par greffe de glande androgène, j'ai obtenu des mâles dans la descendance.



Lysmata seticaudata. Schéma de l'extrémité de l'endopodite du premier pléopode droit, vu par la face antérieure, chez le mâle (♂), chez la femelle (♀) et chez la femelle masculinisée (♀m).

En conclusion, les espèces de Malacostracés à hermaphrodisme protérandrique fonctionnel, comme *L. seticaudata,* ne possèdent très probablement pas de constitution génétique particulière; *elles sont composées uniquement de mâles génétiques* qui assurent seuls la reproduction, les femelles ayant disparu. Ces mâles peuvent fonctionner comme femelles à la suite de la disparition de leurs glandes androgènes à un certain moment de leur vie.

(1) *Comptes rendus,* 246, 1958, p. 2814.
(2) A. Veillet, *Bull. Soc. Sc. Nancy,* septembre 1958.
(3) D. B. Carlisle, *J. Mar. Biol. Ass. V. K.,* 38, 1959, p. 381-394.
(4) Nous avons prouvé, chez *O. gammarella,* que les ovaires contrôlent les caractères sexuels secondaires. L'hormone androgène inhibe ces caractères. En effet, chez les femelles masculinisées par greffe de glandes androgènes, les oostégites ne régénèrent pas après amputation des pattes alors qu'ils régénèrent chez les femelles normales et ovarectomisées.
(5) *Bull. Soc. Zool. Fr.,* 83, 1959, p. 314-336.
(6) *Bull. Soc. Zool. Fr.,* 84, 1959, p. 105-115.
(7) J. A. Allen, *J. Mar. Biol. Ass. V. K.,* 38, 1959, p. 189-220.

(Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

ENZYMOLOGIE. — *Contrôle exercé par le tryptophane sur la biosynthèse de deux systèmes inductibles chez la levure.* Note de

Mmes **Huguette de Robichon-Szulmajster** et **Marie Somlo**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Chez une levure exigeant le tryptophane, les vitesses des biosynthèses adaptatives, en absence de croissance, de deux systèmes enzymatiques indépendants (enzymes du métabolisme du galactose, enzymes terminales de la respiration) varient de façon similaire en fonction de la concentration en tryptophane exogène.

Au cours de recherches poursuivies par l'une d'entre nous (H. S.) sur la formation adaptative des enzymes assurant le métabolisme du galactose, il a paru intéressant d'essayer de mesurer comparativement les vitesses de biosynthèse de deux systèmes enzymatiques différents, mais tous deux inductibles chez la levure : le système enzymatique assurant le métabolisme du galactose ([1]), ([2]); le système enzymatique intervenant dans la phase finale de la respiration ([3]).

La souche de *Saccharomyces cerevisiæ* utilisée pour cette étude ([4]) possède les caractères suivants : 1° « Galactose-positive », ([2]); 2° « Grande » [*cf.* ([5])], 3° « Tryptophane-négative ».

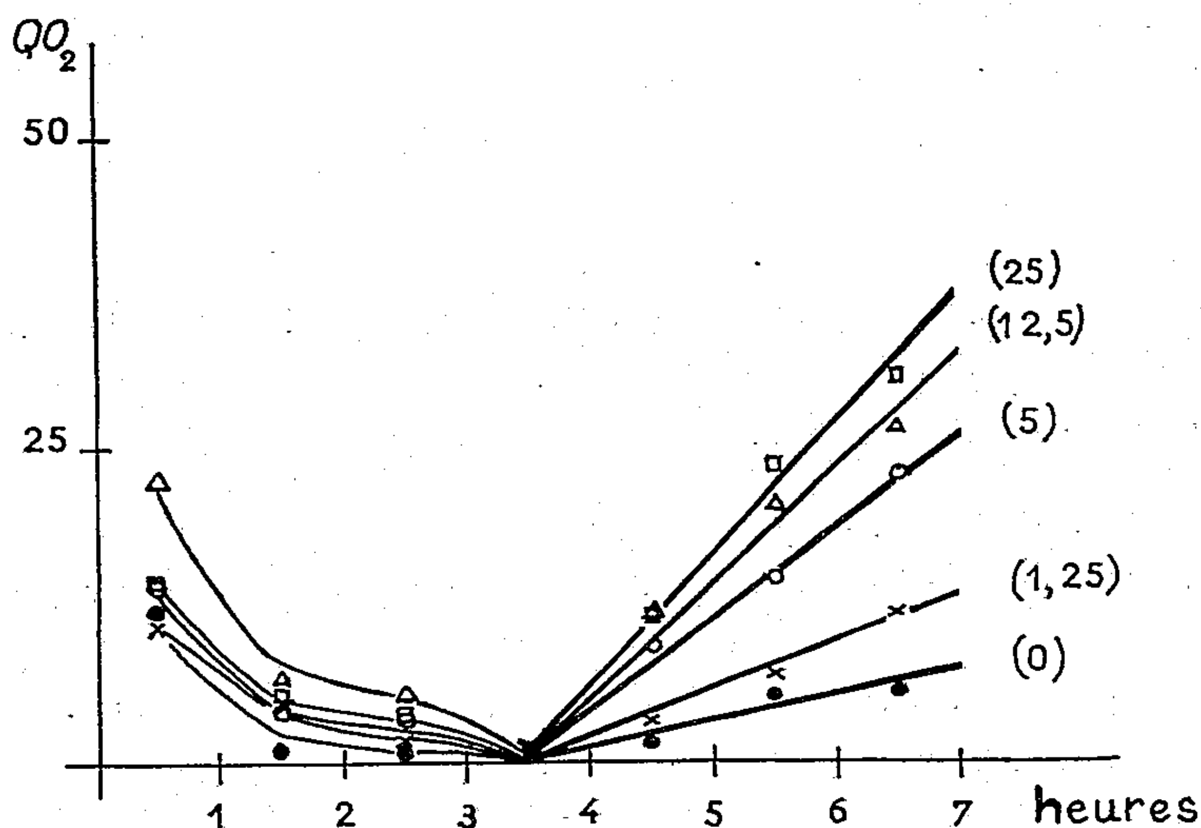


Fig. 1. — Adaptation au galactose et sa stimulation par le tryptophane.

Les levures cultivées en aérobiose sur milieu extrait de levure glucosé, sont centrifugées, lavées trois fois avec du tampon phosphate 0,1 M, pH 6,0, et remises en suspension dans un volume convenable du même tampon.

Les cupules de Warburg contiennent : *a.* dans le compartiment principal : levures, 1 mg poids sec; tampon phosphate pH 6,0 (0,1 M en concentration finale); *b.* dans le diverticule latéral : glucose 20 % (ou galactose purifié 20 %), 0,2 ml; L-tryptophane, en solution aqueuse, selon les indications portées sur la figure (mμ moles/ml et par 0,5 mg poids sec); *c.* dans le tube central : 0,3 ml KOH à 20 %. Volume total 2 ml.

Après équilibration et retournement, les mesures sont effectuées en aérobiose à intervalles de 30 mn. Une cupule sans substrat permet de suivre la respiration endogène, laquelle varie peu au cours des expériences.

Lorsque la croissance (*voir* légende de la figure 1) a eu lieu en aérobiose, les levures peuvent être ensuite adaptées au galactose. Lorsque la croissance a eu lieu en anaérobiose, les levures récoltées peuvent être adaptées à la respiration en présence de glucose, ou en présence de galactose. Dans ce dernier cas, il y a adaptation « double » à la respiration et au galactose [3]. Il a été vérifié qu'aucune croissance décelable n'a lieu pendant la durée de ces adaptations. La présence d'une exigence pour un acide aminé essentiel (supposé être un constituant commun de toutes les protéines envisagées) devrait permettre un contrôle direct de la biosynthèse de ces enzymes, soit en modifiant la quantité totale d'enzyme formée, soit en modifiant la vitesse de sa biosynthèse (soit les deux à la fois). Autrement dit, un de ces paramètres devrait être fonction de la concentration en tryptophane, même si plusieurs autres facteurs [par exemple le débit énergétique [3], [6]] influencent, dans des conditions différentes, l'adaptation « double ».

TABLEAU I.

Les conditions des expériences sont identiques à celles décrites dans la légende de la figure 1.

L-tryptophane ajouté (mμmoles/ml et par 0,5 mg poids sec)	0.	1,25.	5.	12,5.	25.	125.	250.	625.
Adaptation respiratoire (levures anaérobies s'adaptant à la respiration du galactose) :								
Moyenne des AO_2 glucose	5	8	8	9,5	11	-	10,5	12
Nombre de déterminations	(5)	(1)	(2)	(3)	(2)	-	(2)	(2)
Adaptation au galactose (levures aérobies s'adaptant à la respiration du galactose) :								
Moyenne des AO_2 galactose	3,5	4,5	7	9	11,5	-	-	14
Nombre de déterminations	(5)	(1)	(2)	(2)	(2)	-	-	(4)
Adaptation double (levures anaérobies s'adaptant à la respiration du galactose) :								
Moyennes des AO_2 galactose	5,5	6	7	7,5	11	11	10	11
Nombre de déterminations	(5)	(1)	(2)	(3)	(2)	(2)	(1)	(2)

Il existe une corrélation satisfaisante entre les teneurs en cytochrome *c*-oxydase et les QO_2 glucose observés au cours de l'adaptation respiratoire [3], d'une part, et entre les teneurs en Gal-1-P/G-1-P uridyltransférase et les QO_2 galactose observés au cours de l'adaptation aérobie au galactose [6], d'autre part. De plus, les vitesses individuelles de biosynthèse des enzymes du galactose sont très semblables [6]. Toutefois, les vitesses de formation de certaines enzymes hémoprotéiques sont nettement différentes [3], [7].

Après carence en tryptophane, l'AO_2 glucose ou galactose [« AO_2 » : *vitesse d'accroissement horaire du* QO_2 [3]] est nul ou très faible. Toutefois, en raison de difficultés techniques les données dont il est fait état ici ne portent que sur des cellules non carencées en tryptophane. De ce fait, les AO_2 ne sont pas nuls en absence de tryptophane exogène, et se trouvent seulement augmentés, en fonction de la quantité de tryptophane ajoutée (0 à 625 mμmoles/ml et par 0,5 mg de poids sec de levures).

La figure 1 donne un exemple d'une telle expérience. On peut y voir que le QO_2, initialement non négligeable (en raison de traces de glucose encore présentes dans le galactose), devient nul au cours de la quatrième heure pour augmenter linéairement ensuite, avec une pente d'autant plus grande que la concentration en tryptophane ajouté est plus élevée. Dans deux cas où les expériences ont pu être poursuivies pendant un temps assez long, nous avons observé que le QO_2 maximum était finalement atteint pour des doses limitantes de tryptophane (5 et 12,5 mμmoles). Cependant, dans la plupart des cas, nous avons pu observer seulement les vitesses initiales d'adaptation. On ne peut donc pas dire si la limitation par le tryptophane exerce un effet quelconque sur la quantité finale d'enzyme formée. Par contre, il est certain que la limitation en tryptophane exerce un effet marqué sur les vitesses d'adaptation, comme le montre le tableau I. On voit que la stimulation produite par différentes doses de tryptophane est du même ordre de grandeur, qu'il s'agisse de l'adaptation respiratoire, de l'adaptation au galactose, ou de l'adaptation « double ». De plus, la saturation (obtention d'un AO_2 moyen de 11) est obtenue, dans les trois cas, pour une dose de tryptophane égale à 25 mμmoles/ml et par 0,5 mg de poids sec).

Il est donc permis de conclure que, au moins, les enzymes limitantes de chacun des deux systèmes étudiés, doivent être synthétisées à des vitesses variant de façon similaire, en absence de tryptophane exogène, et en présence de quatre concentrations différentes de cet acide aminé. Il est intéressant de remarquer que, dans nos conditions expérimentales, quelles que soient les limitations apportées à la vitesse de biosynthèse des enzymes impliquées par la concentration externe en tryptophane, les vitesses sont toujours linéaires. Tout se passe comme si les « unités formatrices d'enzyme », une fois constituées dans un environnement déterminé, n'augmentaient, ni en nombre ni en activité ([8]).

(1) H. DE ROBICHON-SZULMAJSTER, *Science*, 127, 1958, p. 28.

(2) H. DE ROBICHON-SZULMAJSTER, *Bull. Soc. Physiol. Vég.*, 4, 1959, p. 109.

(3) P. P. SLONIMSKI, *Proc. 3rd Int. Congr. Biochem.*, Acad. Press, New-York, 1956, p. 242.

(4) Les deux mutants haploïdes, dont le croisement a fourni le diploïde hétérozygote utilisé ici, proviennent de la collection de H. Hawthorne.

(5) B. EPHRUSSI, *Nucleo-cytoplasmic relations in microorganisms*, Oxford University Press, 1953.

(6) H. DE ROBICHON-SZULMAJSTER, expériences non publiées.

(7) C. RAUT-HEBB, J. SLEBODNIK, T. P. SINGER et P. BERNATH, *Arch. Biochem. Biophys.*, 83, 1959, p. 10.

(8) Ce travail a bénéficié de l'aide de la Fondation Rockefeller.

(Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude des modifications sériques chez le Cobaye gravide.* Note (*) de M. **Michel Gleye**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La gestation chez le Cobaye provoque un syndrome humoral euglobulinique. On constate une forte déviation vers la région acide de la fiche réticulo-endothéliale avec de faibles variations électrophorétiques et une importante augmentation des gluco-protéides.

Nous étudions dans cette Note quelques modifications des protéides sériques survenant au cours de la gestation du Cobaye.

Le sang des cobayes femelles est prélevé par ponction intra-cardiaque lorsqu'on constate très nettement par palpation la présence des embryons. Dans cette étude, nous avons utilisé la fiche réticulo-endothéliale de Sandor (1), (diagramme de précipitation des protéides sériques en fonction du pH et en présence de faible force ionique) et l'électrophorèse libre. Nous avons déterminé en outre le taux de l'albumine, des globulines et de leur rapport par la méthode de Pillemer et de Hutchinson (2), le taux des hexoses liés aux protéines selon Soerensen et Haugaard (3) après précipitation par l'alcool et le taux des hexosamines par la méthode d'Elson et Morgan modifiée par Rimington (4). Les résultats sont comparés à ceux obtenus chez le Cobaye mâle (5).

Tableau I.

Comparaison des sous-fractions globuliniques chez le Cobaye ♂ normal et le Cobaye ♀ gestante.

Cobaye ♂ normal.				Cobaye ♀ gestante.			
α_1.	α_2.	α_3.	$\Sigma\alpha$.	α_1.	α_2.	α_3.	$\Sigma\alpha$.
8,5 %	8,2 %	10,2 %	26,9 %	6,3 %	10 %	16,5 %	32,8 %
10,6	8,1	9,8	28,5	6,3	7,7	14	28
11,2	8,9	9,2	29,3	8,5	5,9	14,6	29
8,6	13,7		22,3	8	5,3	13	26,3
9,8	9,5	8,6	27,9	9	7	11	27
10,3	9	9,3	28,6	7,4	7,7	13,4	28,5

Nous avons étudié 25 sérums de cobayes femelles gestantes au cours de l'année et nous avons constaté une déviation considérable et constante de la fiche réticulo-endothéliale vers la région acide. Par contre, la hauteur du maximum traduisant la quantité d'euglobulines n'augmente pas (*fig.* 1). La constance de cette déviation est remarquable, les courbes de femelles gestantes étant toutes aussi superposables que celles des cobayes mâles normaux. Ces courbes réalisent un véritable type physiologique, caractéristique de la gestation. Par opposition aux résultats obtenus avec la fiche réticulo-endothéliale, les modifications électrophorétiques sont discrètes. Nous ne constatons qu'un remaniement au sein des α-globulines.

La sous-fraction α_3 augmente, tandis que la sous-fraction α_1 diminue (tableau I). Le dosage de l'albumine, des globulines et des gluco-protéides (tableau II) nous montre une diminution de la concentration des protéides totaux qui nous paraît porter aussi bien sur l'albumine que sur les globulines. D'autre part, nous constatons une augmentation des oses liés aux protéides particulièrement importante pour l'hexosamine. Or, comme le taux des protéides totaux diminue, la proportion des gluco-protéides doit augmenter considérablement.

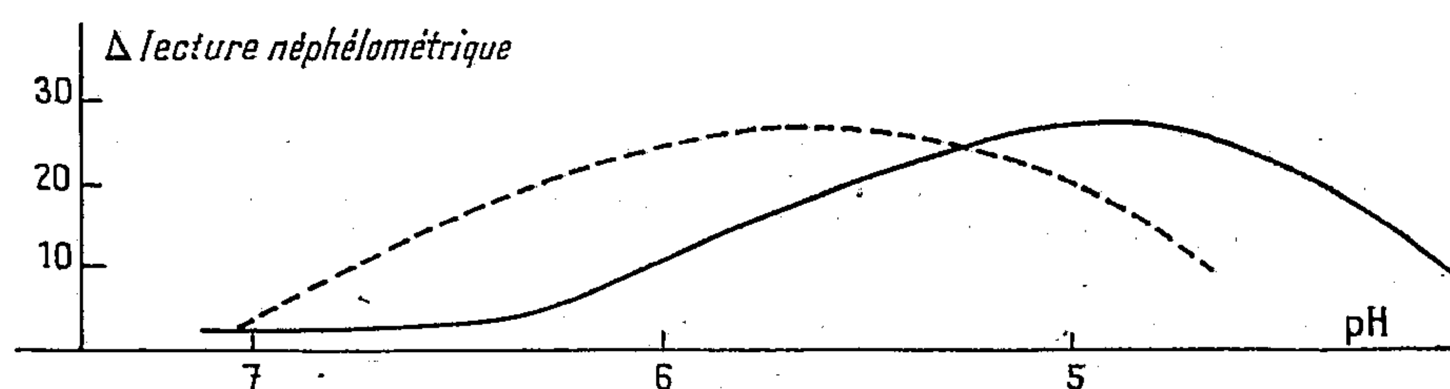


Fig. 1. — Fiche réticulo-endothéliale du sérum sanguin de cobaye gravide, (en trait discontinu le standard).

Nous constatons que la gestation chez le Cobaye, réalise un type de fiche réticulo-endothéliale particulièrement intéressant par l'amplitude et la constance de la déviation vers la région acide. Ces faits contrastent avec les faibles variations électrophorétiques. Donc la fiche réticulo-endothéliale nous permet d'analyser des phénomènes euglobuliniques. Il en est ainsi pendant la gestation du cobaye où l'on observe l'augmentation de la sous-fraction α_3 qui est probablement une euglobuline. Ceci ajoute un exemple de plus de modifications physiopathologiques spécifiquement euglobuliniques. Au point de vue de la biochimie comparée, le cobaye femelle gestante se différencie des femmes enceintes où les modifications de la fiche réticulo-endothéliale sont à la fois plus discrètes et moins constantes [6]. On observe chez ces dernières une diminution du rapport : albumine/globulines [7], alors que celui-ci ne se modifie pratiquement pas au cours de la gestation du cobaye. Le phénomène essentiel chez cet animal serait donc l'hémodilution, fait bien connu dans l'espèce humaine [8].

TABLEAU II.

Dosage des protéides totaux de l'albumine des globulines et des glucides liés chez le Cobaye ♂ et le Cobaye ♀ gestante.

(Entre parenthèses nous indiquons le nombre de détermination).

	Protéides totaux.	Albumine.	Globulines.	AL/GL.	Hexoses.	Hexosamine.	Glucides liés/Prot.T.
Cobaye ♂	(126)	(126)	(126)		(11)	(11)	
normal.	5,55 %	3,02 %	2,53 %	1,22	1,27 ‰	0,99 ‰	0,041
Cobaye ♀	(21)	(17)	(17)		(13)	(13)	
gestante.	4,61 %	2,59 %	1,98 %	1,28	1,72 ‰	1,67 ‰	0,073

Quant à l'augmentation des glucoprotéides, elle est commune aux deux espèces. A la suite de Shetlar ([9]) de nombreux autres auteurs trouvent chez la Femme, pendant les derniers mois de la grossesse, une augmentation des hexoses liés et de la glucosamine. Conformément à l'hypothèse émise par Sandor ([10]), nous interprétons le fait de l'augmentation du taux des α-glucoprotéides pendant la gestation comme une adaptation de l'organisme aux besoins de transport accru de métabolites nécessaires au développement fœtal.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

([1]) G. Sandor, G. Lagrue et Y. Le Bot, *Semaine des Hôpitaux*, 30 B, 1954, p. 319.
([2]) L. Pillemer et M. C. Hutchinson, *J. Biol. Chem.*, 158, 1945, p. 299.
([3]) M. Soerensen et C. Haugaard, *Biochem. Z.*, 260, 1933, p. 247.
([4]) C. Rimington, *Biochem. J.*, 34, 1940, p. 930.
([5]) M. Gleye et G. Sandor, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 249.
([6]) G. Sandor et Mme M. Sandor, *Ann. Inst. Pasteur*, 92, 1957, p. 132.
([7]) *Voir* par exemple, W. von Studnitz, *Scand. J. Clin. Lab. Inv.*, 7, 1955, p. 324.
([8]) *Voir* par exemple, H. F. Lange, *Acta Medica. Scand.* Sup., 176.
([9]) M. R. Shetlar, K. H. Kelly et J. V. Foster, *Amer. J. Obst. and Gyneco.*, 59, 1950, p. 824.
([10]) G. Sandor, *Sang*, 27, 1956, p. 597.

CANCÉROLOGIE. — *Présence de particules d'aspect viral dans un épithélioma utérin du Rat (tumeur de Guérin).* Note (*) de Mme **Nicole Hinglais-Guillaud**, MM. **Marcel Rivière** et **Wilhelm Bernhard**, présentée par M. Robert Courrier.

Les auteurs rapportent la mise en évidence, au microscope électronique, de particules de type viral dans un épithélioma utérin du rat (T8). Ces particules mesurent en moyenne 90 mμ de diamètre et sont pourvues d'un gros nucléoïde central. Elles sont très semblables morphologiquement aux particules-virus mises en évidence dans la leucémie de souris.

La tumeur T8 a pour origine un épithélioma atypique de l'utérus, apparu spontanément chez un Rat blanc. Cette tumeur, observée et greffée par M. et P. Guérin ([1]) en 1933, est transmise par passages réguliers sous-cutanés dorsaux sur des rats Whistars. Elle est actuellement à son 293e passage et prend dans près de 100 % des cas.

Épithélioma cylindrique faiblement différencié dans la tumeur souche et les premières greffes, son aspect histologique a rapidement pris les caractères d'un carcinome totalement indifférencié et extrêmement malin. Évoluant en 4 à 6 semaines vers la mort de l'animal, il possède une forte tendance métastatique lymphotrope. Les nodules ganglionnaires multiples et très volumineux apparaissent constamment vers le 20e jour. Par contre, les métastases viscérales sont relativement rares (6 %). Les expérimentations biologiques qui furent pratiquées sur cette tumeur, n'avaient pas permis jusqu'à présent d'en envisager la nature virale ([7]), ([6]), ([3]).

Nous avons réuni 40 prélèvements tumoraux portant sur six passages différents échelonnés sur deux ans, afin d'en faire l'examen systématique au microscope électronique. Les pièces ont subi la technique habituelle : fixation à l'acide osmique tamponné, inclusion au méthacrylate et coupes ultrafines. Les préparations ont été examinées au microscope R. C. A. EMU2, quelques-unes après imprégnation à l'hydroxyde de plomb ([8]).

Dans l'ensemble, l'aspect cytologique au microscope électronique de la tumeur (*fig.* 1) correspond aux caractères habituels de la cellule cancéreuse. Les noyaux sont volumineux, polylobés, fréquemment tassés les uns contre les autres; la fragmentation précoce des membranes cellulaires donne à l'ensemble un aspect pseudosyncitial. Les lamelles ergastoplasmiques sont rares et le cytoplasme, d'aspect monotone, est rempli de grains RNP isolés ou groupés en « rosettes ». Les mitochondries n'offrent aucun caractère particulier. Il est fréquent de trouver un Golgi assez développé et très vésiculaire.

Nous avons surtout constaté la présence de particules dont l'aspect morphologique est très évocateur d'une nature virale. Au cours de cette étude encore préliminaire, leur fréquence paraît assez faible : 15 cas (sur 40) sont positifs, mais se répartissent sur les six passages dont aucun

n'a donné de résultats entièrement négatifs. Ces particules rondes ou légèrement ovoïdes, d'aspect toujours très homogène (*fig.* 2 et 3), présentent un diamètre moyen de 90 mμ. Elles sont centrées par un gros nucléoïde (75 mμ) (*fig.* 3 A), constitué d'un matériel dense, granulaire, d'aspect pelotonné. Celui-ci peut être cerné en totalité ou en partie d'une membrane interne distincte. Parfois, il apparaît en croissant (*fig.* 3 B), ailleurs, il est légèrement excentrique. Une membrane externe, généralement simple, un peu irrégulière dans son contour limite l'ensemble de la particule. Ces particules se voient surtout au niveau des espaces intercellulaires (*fig.* 2 A), par petits groupes de trois à une dizaine d'éléments. Mais leur localisation intracellulaire n'est pas exceptionnelle; le plus souvent, alors, plusieurs d'entre elles sont entassées à l'intérieur d'une vacuole nettement limitée (*fig.* 2 B et 4 A). Plus rarement, elles paraissent se former au sein d'une substance dense de même texture que celle du nucléoïde, et qui se perd de façon plus confuse dans le cytoplasme environnant (*fig.* 4 B). Ces formations arrondies, dont la taille est voisine de celle des mitochondries, peuvent être cependant limitées par une membrane vraie. Il est également possible de trouver des particules à l'intérieur de mitochondries parfaitement reconnaissables (*fig.* 2 B). Benedetti a décrit des aspects assez analogues dans l'érythroblastose du Poulet ([1]).

Nous ne saurions à l'heure actuelle préciser le rôle de ces particules par rapport à la tumeur. Celui-ci devra être élucidé par l'expérimentation biologique à venir. Cependant, en faveur de leur participation au processus oncogène, on peut souligner leur constance dans les différents passages, leur connexion manifeste avec les cellules tumorales, et leur ressemblance morphologique avec d'autres virus dont le rôle dans l'apparition de certaines tumeurs est maintenant bien établi. Rappelons aussi leur similitude avec les particules de type C décrites dans la leucémie de souris spontanée ou induite par extraits *a*-cellulaires ([2]).

Après la mise en évidence récente de particules, différentes des nôtres, mais probablement de type viral, dans l'épithélioma mammaire G6 du

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Aspect général de la tumeur à faible grossissement. N, noyau; Mc, membranes cytoplasmiques en voie de disparition (→); m, mitochondries; G, Golgi vésiculaire (G × 4 500).

Fig. 2. — A. Groupe de particules dans un espace intercellulaire. Mc, membranes cellulaires (G × 76 000). B. Particules entassées dans une vacuole intracytoplasmique. (→) particules à l'intérieur d'une mitochondrie (G × 38 000).

Fig. 3. — A. Ultrastructure des particules. Gros nucléoïde (75 mμ) granulaire et central. La membrane externe est assez irrégulière, parfois aspect de double contour (→). (G × 150 000). B. *A droite*, nucléoïde en forme de croissant (G × 250 000).

Fig. 4. — A. Amas de particules intracytoplasmiques entouré d'une membrane continue (G × 135 000). B. Formation intracytoplasmique contenant plusieurs particules. A droite, elles semblent se former au sein d'une substance de même texture que celle du nucléoïde (→) (G × 135 000).

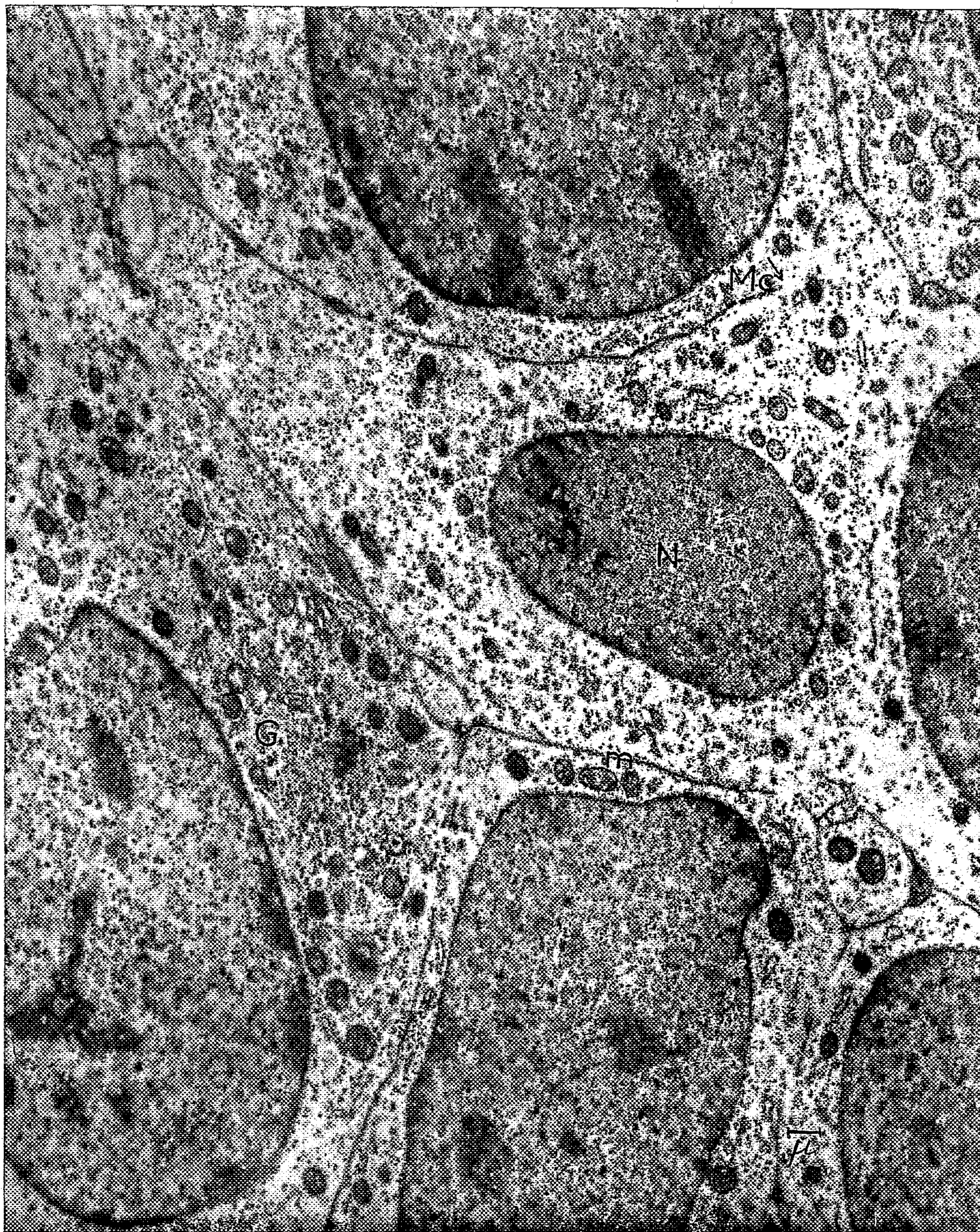
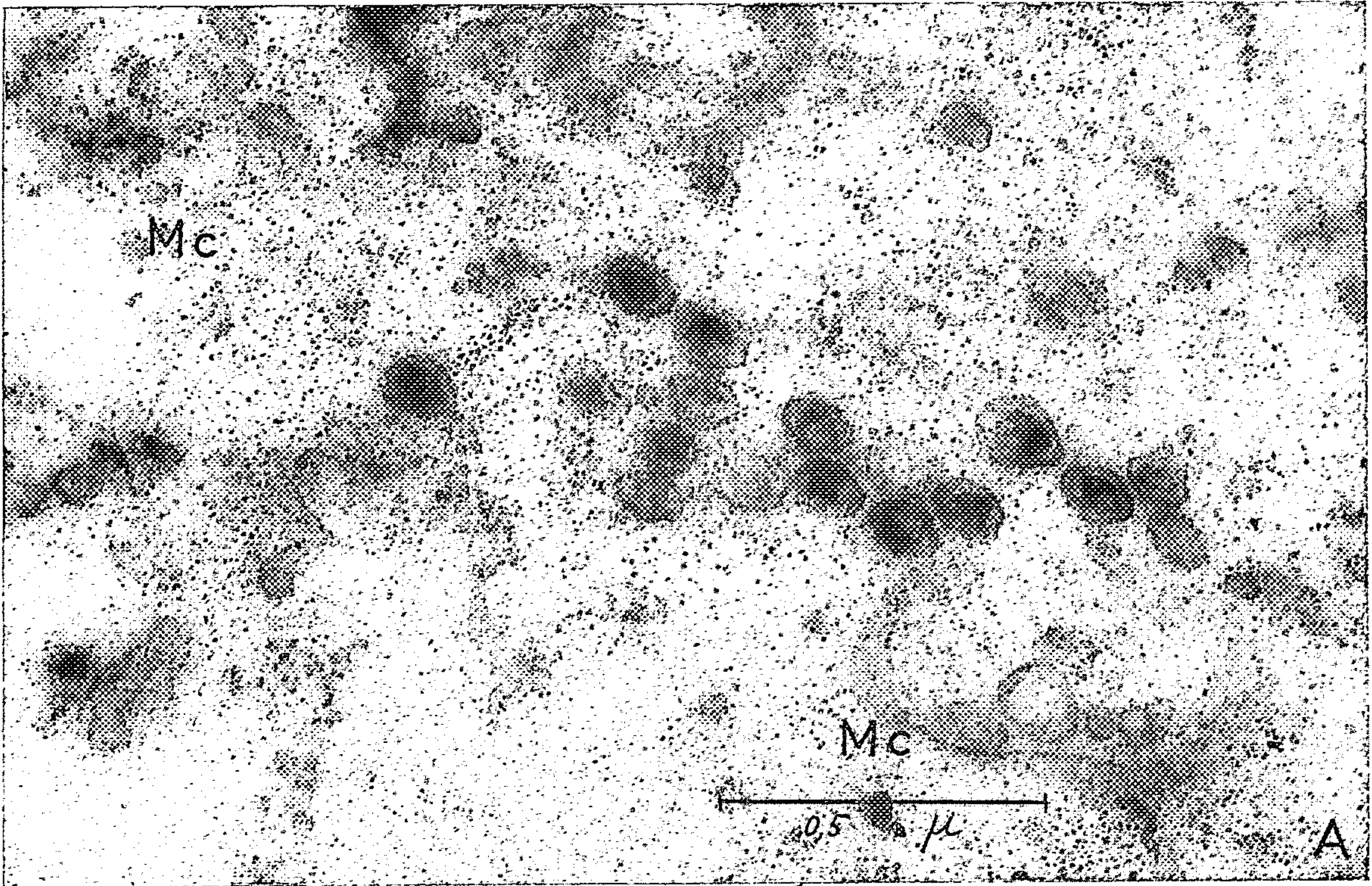


Fig. 1.



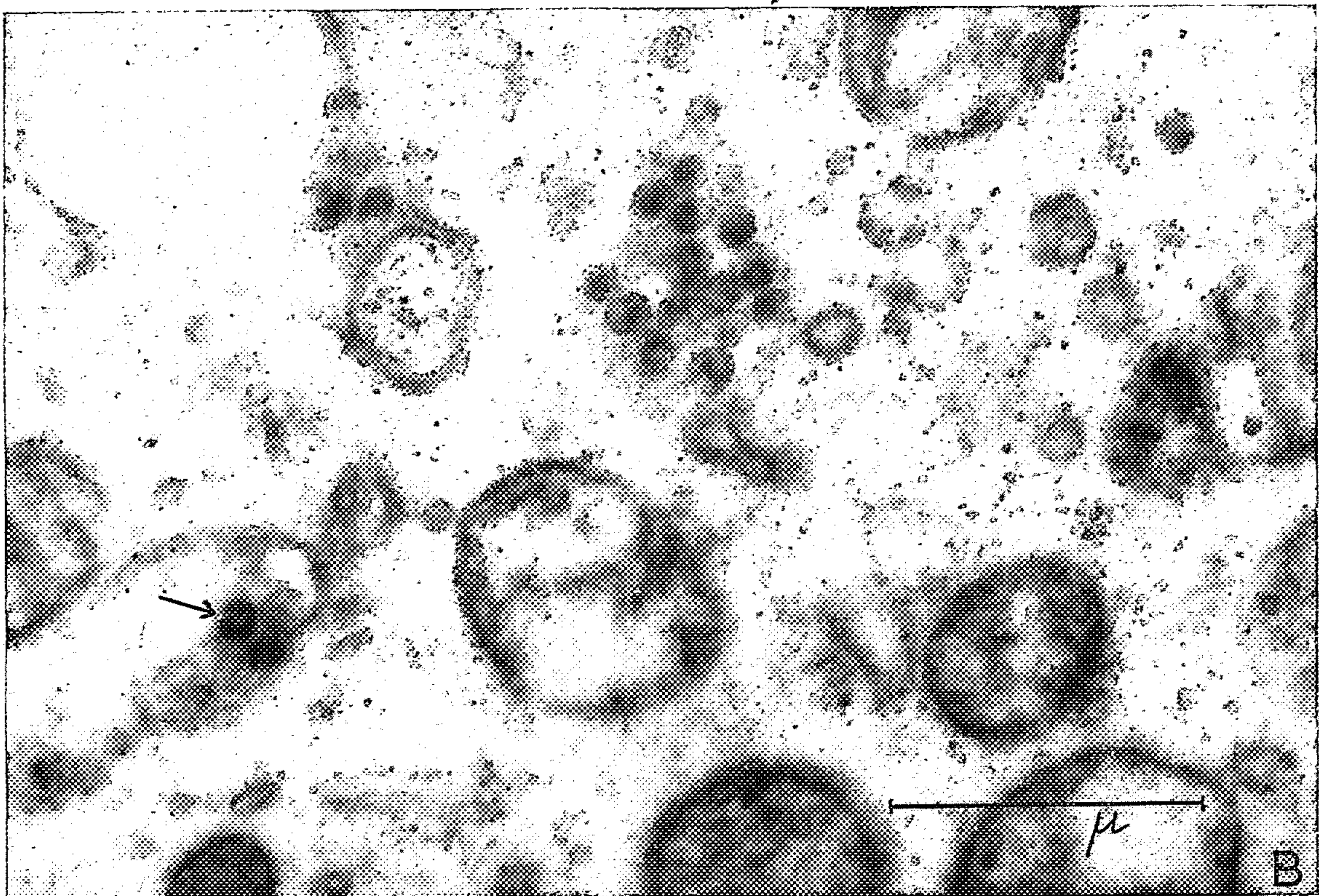


Fig. 2.

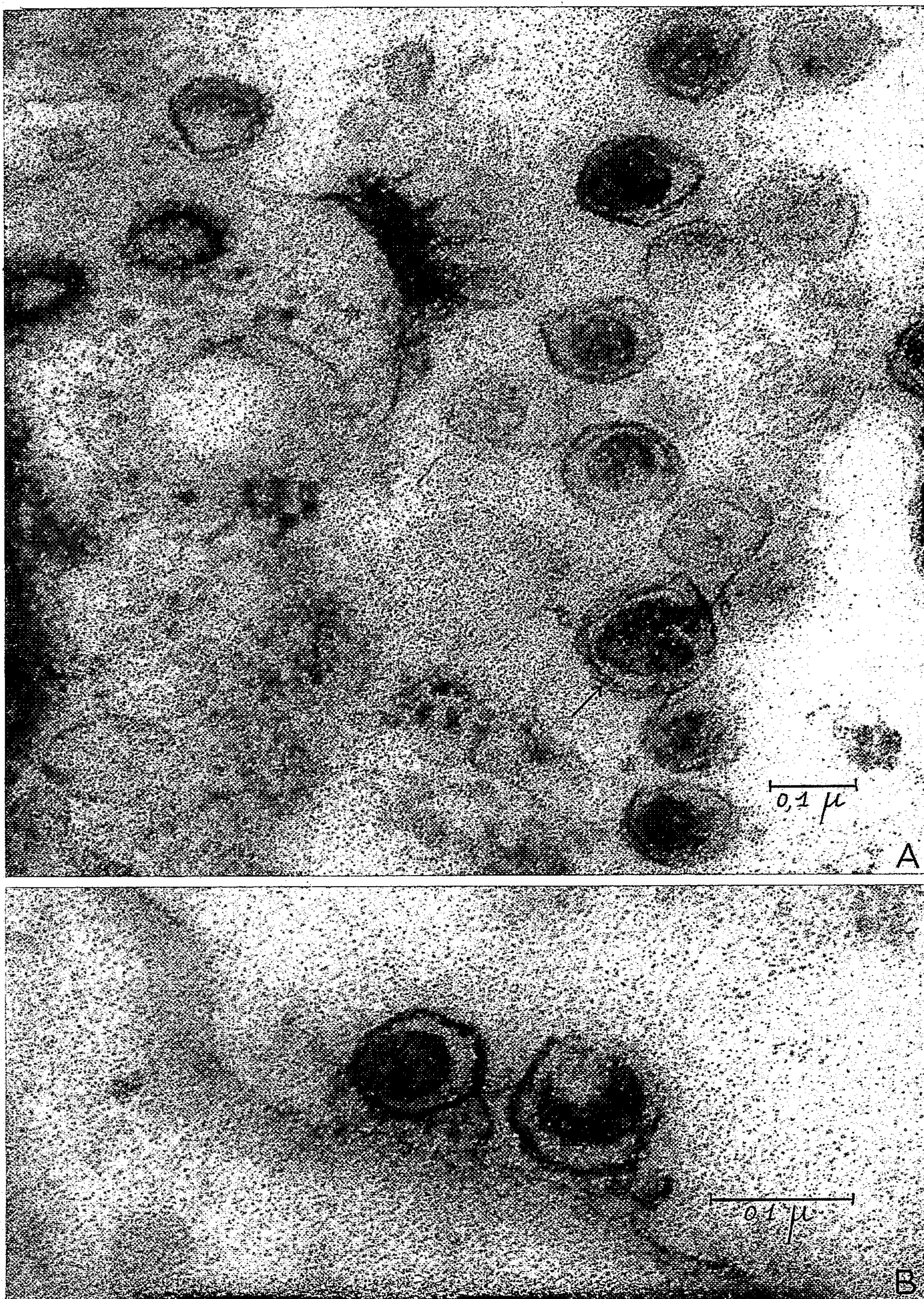
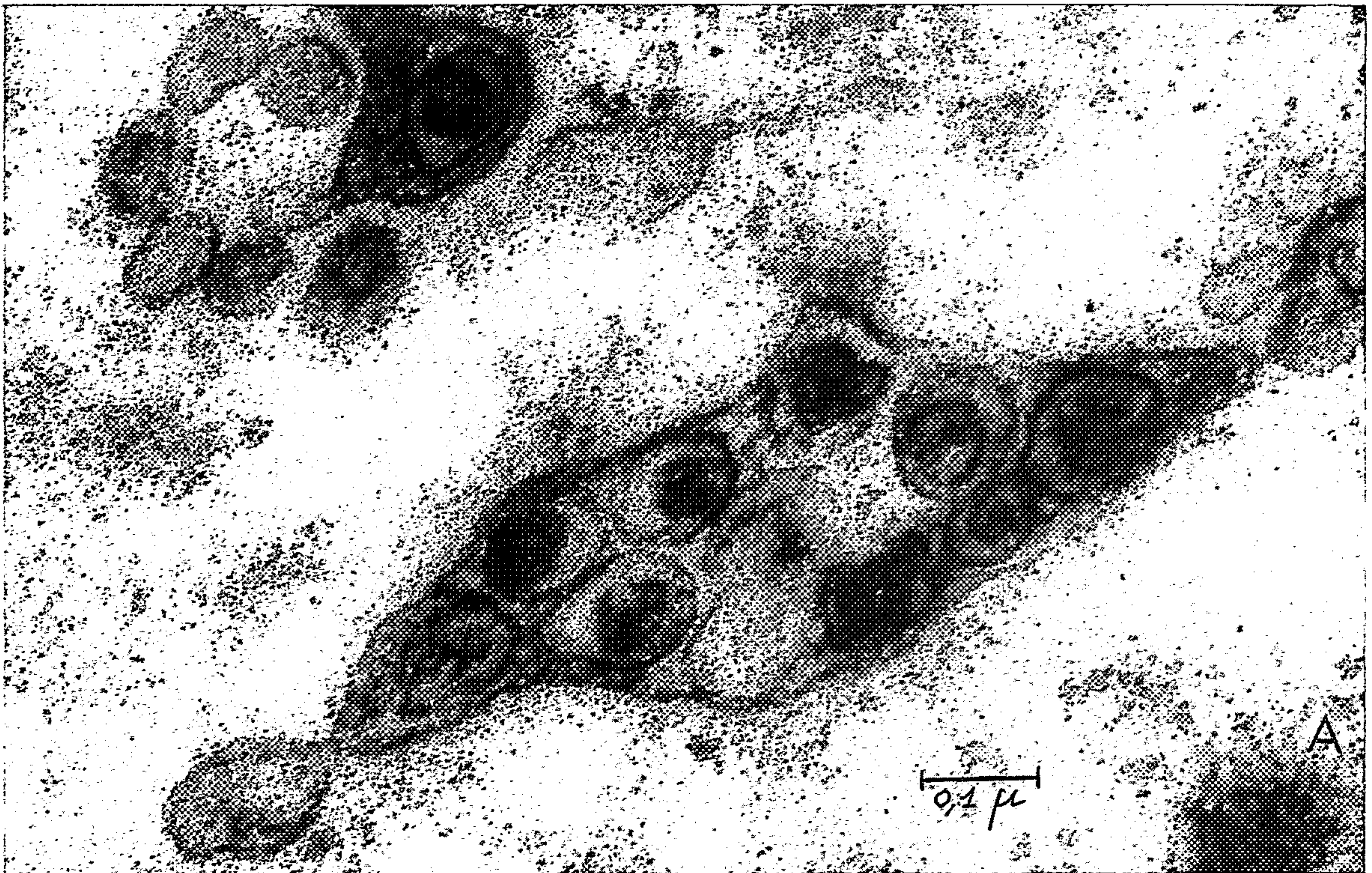


Fig. 3.



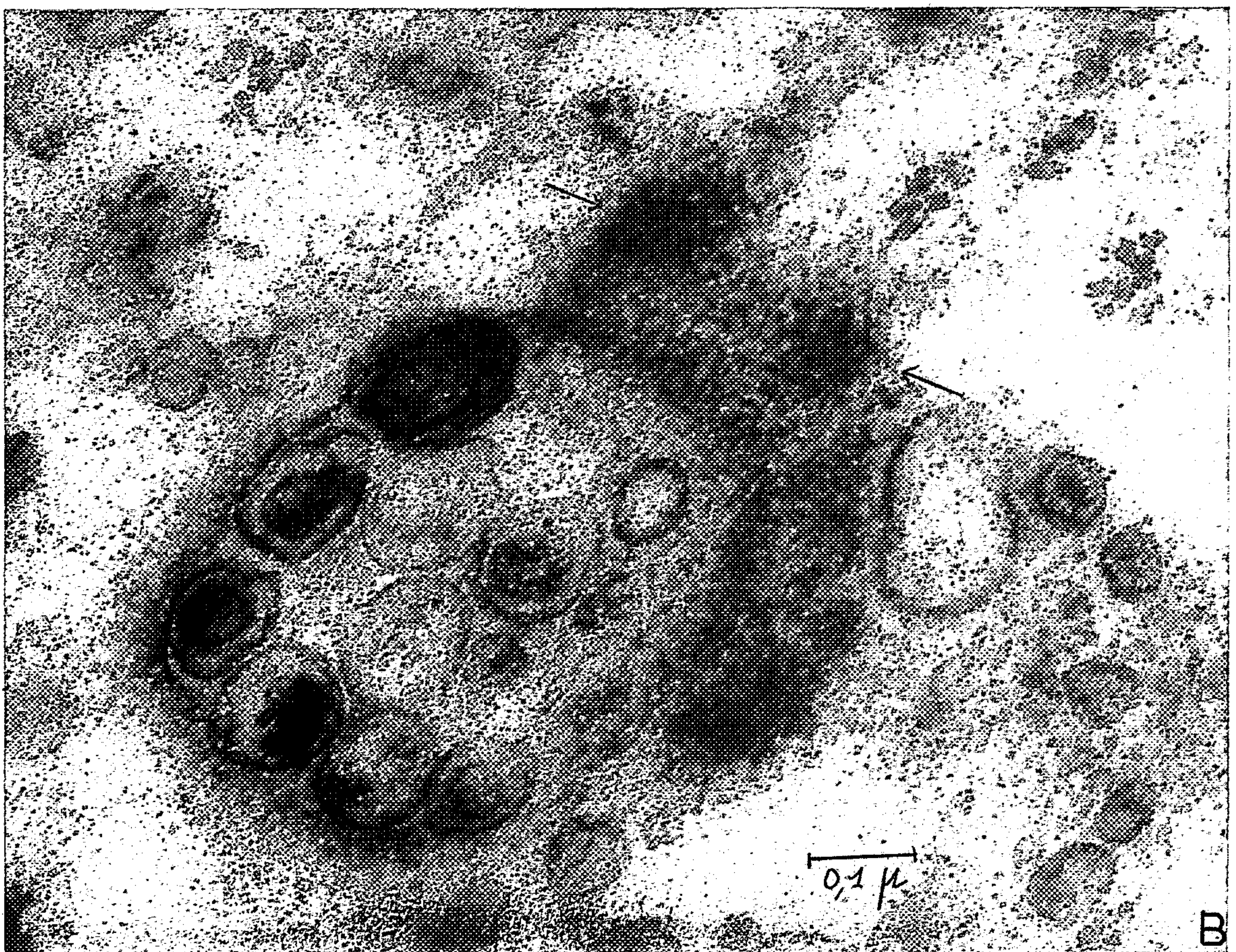


Fig. 4.

Rat ([5]), il semble donc, qu'il existe chez cet animal, un deuxième type de virus également associé à du tissu cancéreux.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

([1]) E. L. BENEDETTI et W. BERNHARD, *J. Ultra. Res.*, 1, 1958, p. 309-336.
([2]) W. BERNHARD et M. GUERIN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1802; W. BERNHARD et L. GROSS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 160.
([3]) K. DUX, S. SLOPEK, U. BREGULA et M. FOGEL, *Bull. Cancer*, 44, n° 1, 1957, p. 72-87.
([4]) M. et P. GUERIN, *Bull. Cancer*, 23, n° 6, 1934, p. 1-15.
([5]) K. H. HOLLMANN et M. RIVIÈRE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2917.
([6]) F. LACOUR, Ch. OBERLING et M. GUERIN, *Bull. Cancer*, 44, n° 1, 1957, p. 88-91.
([7]) G. ROUSSY et M. GUERIN, *C. R. Soc. Biol.*, 140, nos 5 et 6, 1946, p. 918.
([8]) M. L. WATSON, *J. B. B. C.*, 4, 1958, p. 727-730.

(*Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition d'une Commission spéciale, un Comité national des Recherches océaniques est constitué ainsi qu'il suit :

Le Président de l'Académie et MM. **PAUL PORTIER**, **LOUIS FAGE**, **ROGER HEIM**, **DONATIEN COT**, **GEORGES POIVILLIERS**, **PAUL FALLOT**, **PIERRE-PAUL GRASSÉ**, **PIERRE TARDI**, **ROGER BRARD**, **MAURICE FONTAINE**, Membres de l'Académie; **JULES ROUCH**, **THÉODORE MONOD**, Correspondants, **JACQUES BOURCART**, **JEAN COULOMB**, **JACQUES-YVES COUSTEAU**, **PIERRE DRACH**, **MARC EYRIÈS**, **ANDRÉ GOUGENHEIM**, **ANDRÉ GUILCHER**, **GEORGES LACLAVÈRE**, **HENRI LACOMBE**, **YVES LE GRAND**, **PAUL TCHERNIA**.

A cette liste seront ajoutés les délégués de certains Départements ministériels et de divers Organismes scientifiques.

La séance est levée à 16 h 10 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1959

(*Suite et fin.*)

Institut des Parcs nationaux du Congo Belge. Exploration du Parc national Albert, mission G. F. De Witte (1933-1935). Fascicule 95 : 1. *Psocoptères*, par André Badonnel; 2. *Dorilaidae*, par D. Elmo Hardy. Deuxième série, fascicule 10 : *Hemolymph of curculionidae and of diptera*, by Charles Grégoire. Exploration du Parc national de la Garamba, mission H. de Saeger en collaboration avec P. Baert, G. Demoulin, I. Denisoff, J. Martin, M. Micha, A. Noirfalise, P. Schoemaker, G. Troupin et J. Verschuren (1949-1952). Fascicule 11 : *Pselaphidae* (*Coleoptera staphylinoidea*) par René Jeannel; fascicule 12 : *Osoriinae* (*Coleoptera polyphaga*) *fam. staphylinidae*, par Gaston Fagel; fascicule 13 : 1. *Pygostenini*, par David H. Kistner; 2. *Gyrinidae*, par Per Brinck; 3. *Celyphidæ*, par Paul Vanschuytbroeck; fascicule 14 : *Dolichopodidae* (*Diptera orthorrhapha chrysosomatinae*), par Paul Vanschuytbroeck. Mission J. G. Baer-W. Gerber (1958), fascicule 1 : *Helminthes parasites*, par Jean G. Baer. Bruxelles, 1959; 7 fasc. 28 cm.

Ueber die Bildung von Wirbelzonen in Strömungen mit Geringer Zähigkeit (De la formation des zones tourbillonnaires dans les écoulements à faible viscosité). 3e Conférence Ludwig Prandtl prononcée à Hanovre (Allemagne) le 21 mai 1959 sur l'invitation de la Wissenschaftliche Gesellschaft für Liftfahrt (W. G. L.), Gesellschaft für Angewandte Mathematik und Mechanik (G. A. M. M.), par Maurice Roy; 1 fasc. 26,5 cm.

Institut panunioniste de recherche scientifique sur les fourrages. *Metodika pasportizatsii prirodnykh kormovykh ougodiï* (*Système méthodique de passeport des terrains à fourrages naturels*). Moscou, Éditions du Ministère d'Économie rurale, 1959; 1 vol. 20 cm.

Id. *Ekologitcheskaya otsenka kormovykh ougodiï po rastitel' nomou pokrovou* (*Essai écologique sur les terrains à fourrages d'après la protection végétale*), par L. G. Ramenskii, I. A. Tsatsenkin, O. N. Tchijikov, N. A. Antipin. Moscou, Éditions d'État d'économie rurale, 1956; 1 vol. 24 cm.

Collection de l'Institut technique du bâtiment et des travaux publics. Traité d'expertise et d'essais des matériaux et des constructions. *Méthodes générales d'essai et de contrôle en laboratoire*. Livre I. *Mesures géométriques et mécaniques*, par Robert L'Hermite. Paris, Éditions Eyrolles, 1959; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Albert Caquot).

Afrique équatoriale française. Haut-Commissariat de la République. Direction des mines et de la géologie. *Notice explicative de la carte géologique provisoire du Borkou-Ennedi-Tibesti au 1/1 000 000e*, par PH. WACRENIER avec la collaboration de H. HUDELEY et P. VINCENT et Cartes géologiques. Brazzaville, 1958; 1 fasc. 24 cm et 2 cartes 83,5 × 53 cm.

Gouvernement général de l'Afrique équatoriale française. Carte géologique de reconnaissance à l'échelle du 1/500 000e. *Bangui-E.* Levés effectués de 1949 à 1956 et *Notice explicative sur la feuille Bangui-Est*, par F. FOGLIERINI et J. L. MESTRAUD. *Ouesso*, Levés effectués de 1951 à 1955 et *Notice explicative sur la feuille Ouesso*, par J. SONET. Paris, 1958; 2 fasc. 24 cm et 2 cartes 63,5 × 57,5 cm.

Académie des sciences de l'Esthonie. *Istorija voprosa o sozdanii tsentral' nogo botanitcheskogo outchrejdenija v dorevolioutsionnoï Rossii* (*Histoire de la question de la création d'une Institution de botanique centrale dans la Russie prérévolutionnaire*), par A. VAGA. Tallin, 1959; 1 vol. 20 cm.

Id. Institut de chimie. *Slantsevyï bitoum* (*Bitume de schiste*), par I. A. OUSK. Tallin, 1959; 1 vol. 22,5 cm.

Id. Institut d'histoire. *Poselenija epokhi neolita i rannego metalla v prioust'e r. Emaïygi* (*Stations néolothiques et de l'âge du bronze à l'embouchure de l'Emajõgi*), par L. IOU. IANITS. Tallin, 1959; 1 vol. 27 cm.

Academia Republicii populare Romîne. *Omagiu lui Traian Săvulescu cu prilejul împlinirii a 70 de ani.* Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare Romîne, 1959; 1 vol. 29,5 cm.

Id. *Tratat de patologie vegetalà*, de TRAIAN SAVULESCU și OLGA SAVULESCU. Vol. I. Bucuresti, id. 1959; 1 vol. 24,5 cm.

Id. *Problema dimensionării stîlpilor la minele de sare din R. P. R.*, de MIHAIL STAMATIU. Bucuresti, id. 1959; 1 vol. 24 cm.

Id. *C. I. Parhon, opere alese.* Vol. III. *Endocrinologie generală, glanda tiroidă, glandele paratiroide și timus.* Bucuresti, id. 1959; 1 vol. 23,5 cm.

Id. Monografii de fizicà. V. *Efecte magnetomecanice la oxigen*, de V. IOAN URSU, Bucuresti, id. 1959; 1 vol. 24 cm.

Id. Comisia de automatizari. Institutul de matematici. Monografii asupra teoriei algebrice a mecanismelor automate. *Scheme cu comandà directà cu contacte și relee*, de GR. C. MOISIL. Bucuresti, id. 1959; 1 vol. multicopié, 29,5 cm.

Id. Institutul de neurologie « I. P. Pavlov ». *Culegere de studii și monografii de neurologie.* Vol. I. Bucuresti, id. 1959; 1 vol. 24 cm.

Biblioteca de geologie și paleontologie. IV. *Studii geologice în partea medianà a zonei Reșita-Moldova Nouà (Banat)*, de V. MUTIHAC. Bucuresti, id. 1959; 1 vol. 24 cm.

Id. Biblioteca medicalà. XII. *Mica Circulatie*, de L. KLEINERMAN și C. VELICAN. XIII. *Cercetari asupra reactivitàtii corticale*, de EDUARD CRIGHEL. XIV. *Morfopatologia aparatului cardio-vascular* sub-redacția EMIL C. CRÁCIUN. Bucuresti, id. 1959; 3 vol. 24 cm.

Id. Biblioteca matematica. III. *Spații liniare ordonate*, de ROMULUS CRISTESCU. IV. *Spații vectoriale topologice și pseudotopologice*, de G. MARINESCU. Bucuresti, id. 1959; 2 vol. 24 cm.

Id. Biblioteca ştiintelor tehnice. III. *Automatica şi telemecanica sistemelor energetice*, de C. I. Penescu. Vol. I. Bucuresti, id. 1959; 1 vol. 24 cm.

Ville de Paris. Commission des travaux historiques. Sous-Commission de recherches d'histoire municipale contemporaine. *Notes biographiques sur les membres des Assemblées municipales parisiennes et des Conseils généraux de la Seine de* 1800 *à nos jours.* Première partie : 1800-1871. *Notices provisoires sur les Conseillers municipaux de Paris, les Conseillers généraux de la Seine, les Membres de la Commission municipale et départementale* (1800-1870) *et les Membres de la Commune de* 1871. Paris, Hôtel de Ville, s. d.; 1 fasc. 27 cm.

L'Académie de La Rochelle et la diffusion des Sciences au XVIII[e] *siècle*, par Jean Torlais, in *Revue d'histoire des Sciences et de leurs applications*, Tome XII, n° 2, avril-juin 1959. Paris, Presses universitaires de France; 1 fasc. 24 cm.

Perspectives X. Revue technique annuelle de promotion. Paris, Caisse des Élèves de l'École polytechnique, 1958; 1 vol. 27 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 28 OCTOBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis Hackspill** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage de MM. Raymond Hocart et Raymond Kern intitulé : *Problèmes et calculs de Chimie générale et de Cristallographie*. Recueil destiné aux étudiants en Chimie dans les Facultés des sciences et les grandes Écoles, pour lequel il a écrit un *Avant-propos*.

L'Académie est informée d'un **Symposium international sur les médicaments actifs sur le métabolisme des lipides**, qui aura lieu à Milan, les 2, 3 et 4 juin 1960.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Albert Messiah. *Mécanique quantique*. Tome 2.

2° Les Conférences du Palais de la Découverte. *La prospection gravimétrique moderne*, par Louis Cagniard.

3° id. *La chambre à bulles*, par André Rousset.

4° id. *Les origines de la biologie expérimentale*, par Jean Rostand.

5° id. *Les relations pharmacologiques entre la France et les Pays-Bas*, par D. A. Wittop Koning.

6° id. *Méthodes astronomiques des hautes époques chinoises*, par Henri Michel.

7° id. *Les sciences dans les manuscrits slaves orientaux du Moyen Age*, par Mirko Dražen Grmek.

8° Bibliothèque de l'Institut Pasteur. 2e *supplément au Catalogue des périodiques et Congrès* (multicopié).

9° Service de géologie et de prospection minière (Dakar). *Cartes géolo-*

giques de reconnaissance de l'A. O. F. et *Notice explicative sur la feuille Porto-Novo-Est*, rédigée par Robert Pougnet et Maurice Slansky. — *Notice explicative sur la feuille San-Ouest*, rédigée par Guy Palausi.

10° G. E. Villar. *Particulas y antiparticulas.*

11° Universidad de La Habana. *Informacion general.*

12° *Till Cartesius' ikonografi*, av Johan Nordström, with a summary in English.

13° *The American Academy of Arts and Sciences* (Boston).

14° *The Francis Amory Prizes of the American Academy of Arts and Sciences. The Amory Prize Lectures*, by Charles Huggins and Terence Millin.

15° United Kingdom Atomic Energy Authority. *Atom* 1959.

16° Académie des sciences de Géorgie. Institut de Zoologie. G. F. Rekk. *Opredelitel' tetranikhovykh klechtcheï* (*Description de la tique « tetranychus »*).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

BOTANIQUE (TAXINOMIE ET PHYTOGÉOGRAPHIE). — Brenierea, *genre nouveau remarquable de Légumineuses-Césalpiniées du Sud de Madagascar.* Note de M. **Henri Humbert.**

L'un des arbres les plus singuliers de la flore malgache, tant par son aspect que par les détails de sa morphologie, est resté innommé pendant 50 ans, faute de spécimens en fleurs, dans l'Herbier du Muséum. Il y est représenté maintenant par plusieurs exemplaires en provenance de la végétation xérophile du Sud, où il est rare, mais très facile à reconnaître d'assez loin. Il se rencontre, çà et là, en petits peuplements de quelques individus, séparés par de grandes distances, sur des sols rocailleux, siliceux ou calcaires, et sur une aire territoriale fort étendue, couvrant les 4/5e de la largeur de l'île au Sud du tropique austral, depuis les plaines de l'Androy jusqu'au plateau mahafaly au Sud de la basse vallée de l'Onilahy, soit environ 300 km en diagonale du Sud-Est au Nord-Ouest et 150 km en diagonale du Nord-Est au Sud-Ouest.

De taille peu élevée (6 à 8 m) il se distingue au premier coup d'œil par les caractères suivants : le rhytidome fortement écailleux se détachant d'un tronc court mais épais (diamètre de 10-15 cm) par plaques épaisses brun cendré, longues de 6 à 10 cm, larges de 1 à 3 cm, la ramification serrée et fastigiée, les ramilles fortement aplaties en cladodes dressés, sublinéaires, étroits à leur base, faiblement élargis de bas en haut sur la longueur de chaque entre-nœud. Ces ramilles sont constellées de petits points imprimés dans l'épiderme, correspondant à des poils scutellés à pied unicellulaire, qui garnissent également les feuilles.

De petites feuilles à stipules abortives, pétiolées, bifoliolées, caduques, se présentent alternativement sur chaque bord des cladodes, au sommet d'une dent nodale en encoche précédant le rétrécissement qui correspond à la base de l'entre-nœud suivant. C'est aux aisselles d'une partie de ces feuilles, ou de cicatrices foliaires de feuilles déjà tombées, que naissent les inflorescences.

Celles-ci, brièvement pédonculées, spiciformes, dressées, comportent un nombre variable de fleurs subsessiles, légèrement zygomorphes, contiguës, très petites, normalement 5-mères (parfois 4-6-mères), chacune pourvue d'une minuscule bractée axillante et d'une paire de bractées latérales de même taille. Une partie seulement des fleurs se développe dans chaque

inflorescence, compte tenu du nombre de boutons floraux se présentant au début de son développement, et, parmi les fleurs bien constituées et complètement développées, une ou deux seulement donneront des fruits.



Brenierea insignis. — 1, rameau fructifère (G × 2/3); 2, rameau fleuri (G × 2/3); 3, rameau avec jeunes inflorescences (G × 2/3); 4-5, feuilles (deux formes) (G × 1,5); 6-7, fleur (G × 6); 8, fruit ouvert gr. nat.; 9, fragment de rhytidome (G × 2/3); 10-11, poil scutellé du calice, vu d'en haut et de profil (G × 100).

Le calice gamosépale, obovoïde, 5-denté au sommet, est constellé de poils scutellés à pied unicellulaire plus grands que ceux des ramilles et des feuilles. La corolle manque.

L'androcée est constitué par un verticille externe de cinq étamines oppositisépales fertiles à anthères médifixes oscillantes, à déhiscence

longitudinale, et un verticille interne de cinq staminodes en lanières alternant avec les étamines, aussi longues que celles-ci.

L'ovaire, stipité, uniloculaire, comprimé latéralement, finement hérissé, est surmonté par un stigmate capité, sessile; il comporte deux ovules (parfois un seul) semi-campylotropes rapprochés sur le placenta à mi-longueur de celui-ci. Le fruit est une gousse brièvement stipitée, dressée, aplatie, à contour dissymétrique, semi-circulaire du côté placentaire, en arc plus ouvert du côté opposé, finement hérissée-veloutée. Les graines, à tégument épais brun-noirâtre, finement ridé, sont aplaties, à contour arrondi-subtriangulaire, le hile placé à la partie la plus étroite de leur pourtour; elles présentent un albumen gélatineux presque résorbé à maturité. Les cotylédons sont plans, un peu épais; leur pourtour épouse la forme de la graine. La radicule, presque droite, est appliquée sur les bords contigus des cotylédons.

Les caractères distinctifs du genre et de l'espèce peuvent se résumer dans les diagnoses suivantes :

BRENIERA H. Humbert *gen. nov. Leguminosarum* (subfam. *Cæsalpinioideæ* (1). *Flores 5-meri (nonnunquam 4-6-meri), leviter zygomorphi. Calyx gamosepalus apice 5-dentatus. Corolla carens. Stamina oppositisepala; antheræ medifixæ, dehiscentia longitudinali. Staminodia loriformia alternisepala. Ovarium stipitatum uniloculare, a latere compressum; stigma capitatum sessile. Legumen applanatum breviter stipitatum, ambitu subovatum, biovulatum; semina applanata, suborbiculato-triangula, tegumento satis crasso; albumine gelatinoso, in semine maturo subresorpto, cotyledonibus planis crassis, radicula subrecta marginibus contiguis cotyledonum applicata.*

Genre endémique de Madagascar : une seule espèce actuellement connue.

B. insignis H. Humbert, *sp. nov. Arbor parva* (6-8 m *alta*) *trunco pro rata crasso, cortice squamoso, ramis fastigiatis, ramulis cinereo-glaucis valde applanatis, cladodiformibus, pilis scutatis impressis punctulatis. Folia alterna utroque latere ramulorum in axillis dentium sparsorum inserta, paulo crassa, parva, petiolata, bifoliolata, foliolis obovatis apice rotundatis, basi cuneatis, eodem modo punctatis, rhachide ultra commissuram foliolorum brevissime prolongato. Inflorescentiæ parvæ, spiciformes, axillares. Flores supra descripta. Fructus applanatus, ambitu subovatus, tenuiter hirtovelutinus.*

Holotype P : environs de Betioky [Sud-Ouest de Madagascar, leg. *Brenière* sans numéro (fleurs); syntype (fruits)] :

Ce curieux végétal est particulièrement intéressant du point de vue phylogénétique. Il cumule en effet des caractères considérés séparément, à juste titre, comme distinctifs de plusieurs genres et même de plusieurs sous-tribus de Césalpiniées, sans présenter d'affinités précises avec l'un ou l'autre de ces genres. L'énumération de ces caractères et les développements auxquels celle-ci entraînerait ne sauraient entrer dans le cadre de cette Note.

J'indiquerai seulement que j'ai déjà signalé des cas analogues relatifs à d'autres végétaux de la flore malgache, notamment chez un autre genre, d'ailleurs tout différent, de Légumineuses-Césalpiniées, *Tetrapterocarpon Geayi* H. Humb. (2), chez des Cucurbitacées-Févillées (3) et chez une

Composée-Mutisiée, *Gladiopappus*, du Sud de la Grande-Ile ([4]), etc. Il s'agit, à n'en point douter, de témoins de très anciennes lignées phylétiques isolés dans la nature actuelle tant du point de vue taxinomique que du point de vue phytogéographique.

([1]) Dédié à M. J. Brenière, du service de l'Agriculture de Madagascar, qui a recueilli sur des arbres que j'avais trouvés, non loin de la station antiacridienne de Betioky qu'il dirigeait il y a quelques années, les fleurs qui ont permis d'en effectuer l'étude complète.

([2]) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 372.

([3]) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 220; *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 91, 1944, p. 166; *Bull. Muséum Paris*, 2e série, 16, 1944, p. 566.

([4]) *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 95, 1948, p. 181.

ALGOLOGIE. — *Sur le développement de deux Entéromorphes du Maroc.* Note de M. **Pierre Dangeard**.

En étudiant le développement de deux Entéromorphes décrites par nous récemment au Maroc, l'*Enteromorpha stipitata* et l'*Enteromorpha Gayralii*, nous avons retrouvé les étapes d'une évolution assez comparable à celle que nous avons fait connaître pour une Entéromorphe des côtes françaises

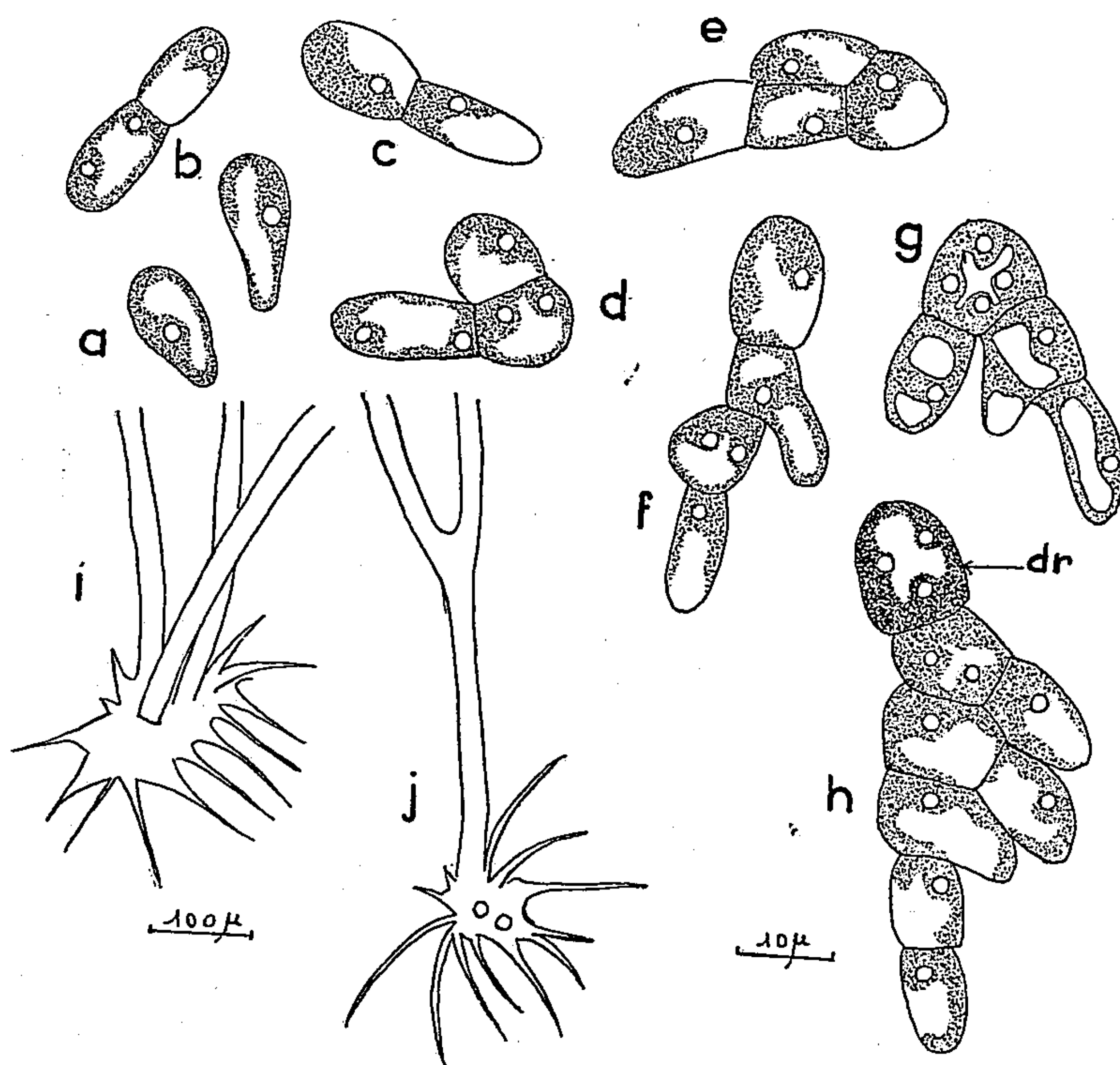


Fig. 1. — *Enteromorpha stipitata* P. D. : *a-h*, stades successifs du développement jusqu'au début de la production d'un filament dressé (dr); *i-j*, plantules plus âgées montrant le disque étoilé et les filaments dressés.

assimilée à l'*Enteromorpha tubulosa* Kützing (1). Ce mode de développement semble correspondre également à celui que R. Cauro a décrit pour l'*Enteromorpha flabellata* P. D., cultivée dans un milieu riche (2).

L'*Enteromorpha stipitata*, observée près de Rabat (3), est une espèce qui ressemble à l'*Enteromorpha Linza* L., mais qui en diffère par ses cellules à nombreux pyrénoïdes et par son stipe bien marqué pourvu généralement de nombreuses proliférations. Les cultures ont été obtenues, en milieu Schreiber, à partir des zoospores. Celles-ci après s'être arrondies et fixées, grossissent puis s'allongent et se divisent de façon à constituer un petit filament (*fig.* 1, *a-c*). Le cloisonnement se poursuit et, par l'incorporation

au filament de branches latérales courtes, il se constitue une manière de disque d'où s'élève plus ou moins tôt un filament dressé à phototropisme positif qui donnera la partie principale du thalle (*fig.* 1, *g-h*). Le premier filament formé est accompagné bientôt de filaments dressés adventifs nés à partir du disque. En même temps ce dernier s'accroît, prend une forme étoilée en produisant de longs rhizoïdes (*fig.* 1, *i-j*).

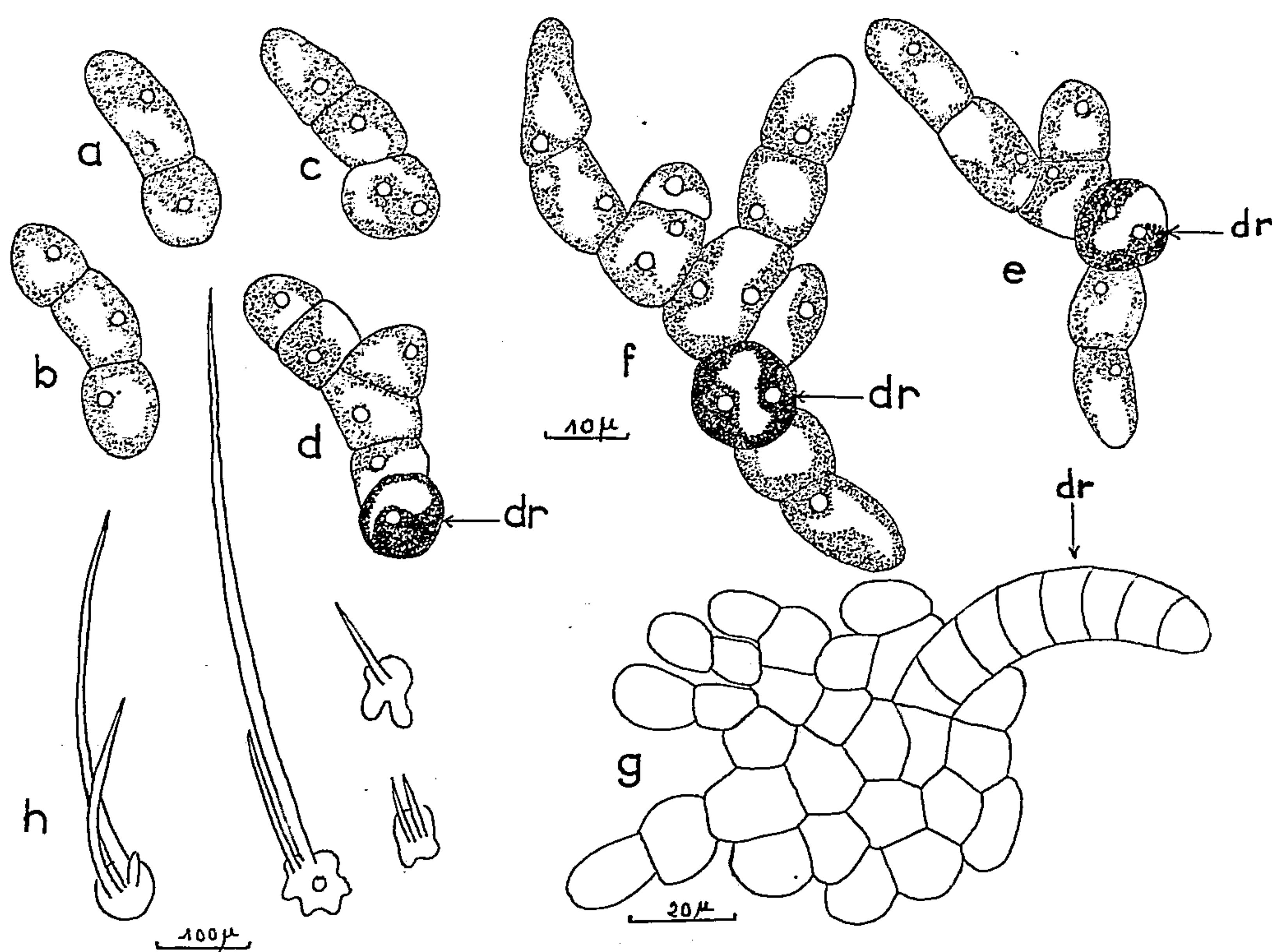


Fig. 2. — *Enteromorpha Gayralii* P. D. : *a-g*, stades successifs du développement montrant la formation du disque et du filament dressé (dr), les chromatophores et les pyrénoïdes n'ont pas été représentés pour la figure *g*; *h*, plantules plus âgées montrant le disque et les filaments dressés.

L'*Enteromorpha Gayralii*, décrite également sur les échantillons récoltés à Rabat (³), est une espèce de petite taille, généralement simple, constituée par un thalle en ruban très étroit et longuement atténué à la base. Le chromatophore étoilé est pourvu d'un ou souvent de deux pyrénoïdes, sauf à la base où le nombre des pyrénoïdes augmente beaucoup.

Le développement des zoospores en milieu Schreiber donne naissance, comme pour l'espèce précédente, à un petit filament de quelques cellules appliqué sur le support (*fig.* 2, *a-c*). La division des cellules basales a lieu très irrégulièrement et l'on ne retrouve pas la nette polarité observée dans le premier développement de l'*Enteromorpha stipitata.* La formation basale forme donc, tout d'abord, une sorte de rosette dont les filaments rameux s'allongent plus ou moins dans certaines directions. Finalement

il se constitue cependant un disque par la coalescence des filaments dans la région centrale (*fig.* 2, *g*). Un filament dressé à phototropisme positif apparaît plus ou moins tôt et d'autres lui succèdent ou se forment parfois simultanément (*fig.* 2, *h*).

Les cellules basales des jeunes plantules se distinguent par leur résistance car, sur une lame qui était demeurée fortuitement sur la platine du microscope et s'était complètement desséchée dans l'espace d'une nuit, ces cellules ont survécu, pour la plupart, tandis que d'autres cellules et particulièrement celles des filaments dressés se sont nécrosées. Or les cellules basales survivantes ont poursuivi leur développement et donné des filaments dressés de remplacement.

En résumé, malgré certaines variations de détail, les deux Entéromorphes dont nous venons de suivre le développement se classent au voisinage de l'*Enteromorpha tubulosa*. Dans cette même catégorie nous rangeons encore, jusqu'à présent, deux Entéromorphes de la région du Sud-Ouest, l'*Enteromorpha crinita* (Roth) J. Ag récoltée à Héndaye et une Entéromorphe voisine de l'*Enteromorpha Ralfsii* Harvey, provenant des milieux saumâtres de la Nivelle en amont de Saint-Jean-de-Luz et qui pourrait être une espèce nouvelle.

Au développement particulier qui caractérise, avec des variantes, ces diverses espèces, semble s'opposer celui, plus classique, de l'*Enteromorpha compressa* et de l'*Enteromorpha ramulosa* chez lesquelles la fixation de la plantule est assurée très précocement par un faisceau de rhizoïdes descendants provenant des cellules inférieures du filament dressé initial.

(1) P. DANGEARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 889.
(2) R. CAURO, *Le Botaniste*, 42, 1958, p. 89-129.
(3) P. DANGEARD, *Le Botaniste*, 42, 1958, p. 5-63.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DE NOMBRES. — *Sur quelques propositions fausses de P. Fermat.* Note (*) de M. ANDRÉ SCHINZEL, présentée par M. Waclaw Sierpiński.

P. Fermat [1] a énoncé les propositions suivantes :

1. *Aucun nombre premier de la forme* $12n \pm 1$ *ne divise pas le nombre* $3^x + 1$;

2. *Aucun nombre premier de la forme* $10n \pm 1$ *ne divise pas le nombre* $5^x + 1$.

M. W. Sierpiński a remarqué que la proposition 1 concernant les nombres premiers de la forme $12n + 1$ est fausse, vu qu'on a par exemple $61 \mid 3^5 + 1$, $241 \mid 3^{60} + 1$. Il a posé le problème de savoir s'il existe une infinité de nombres premiers de la forme $12n + 1$ pour lesquels la proposition 1 esten défaut. Je démontrerai ici que c'est le cas.

Je prouverai les théorèmes suivants :

THÉORÈME I. — *Il existe une infinité de nombres premiers* p *de la forme* $12n + 1$ *pour lesquels la congruence* $3^x + 1 \equiv 0 \pmod{p}$ *a des solutions en nombres naturels* x.

THÉORÈME II. — *Il existe une infinité de nombres premiers* p *de la forme* $10n + 1$ *pour lesquels la congruence* $5^x + 1 \equiv 0 \pmod{p}$ *a des solutions en nombres naturels* x.

THÉORÈME III. — *Il existe une infinité de nombres premiers* p *de la forme* $10n - 1$ *pour lesquels la congruence* $5^x + 1 \equiv 0 \pmod{p}$ *a des solutions en nombres naturels* x.

Démonstration. — G. D. Birkhoff et H. S. Vandiver ont démontré [2] que si $m \neq 2$ et a est un entier > 1, le nombre $a^m - 1$ a au moins un diviseur premier primitif de la forme $mk + 1$, sauf le cas, où $a = 2$ et $m = 6$. Soit $m = 2n$ et $a^n + 1 \neq 9$, donc $a^n \neq 2^3$ et $a^{2n} - 1 \neq 2^6 - 1$. D'après le théorème cité, le nombre $a^{2n} - 1$ a au moins un diviseur premier primitif p de la forme $2nk + 1$. Or, $a^{2n} - 1 = (a^n - 1)(a^n + 1)$ et, p étant un diviseur premier primitif de $a^{2n} - 1$, p n'est pas un diviseur de $a^n - 1$, donc p est un diviseur de $a^n + 1$.

Il en résulte tout de suite que pour $s = 1, 2, \ldots$, le nombre $3^{6s} + 1$ a un diviseur premier primitif de la forme $12t + 1$ (par exemple $73 \mid 3^6 + 1$) et tout nombre $5^{5s} + 1$ a un diviseur premier primitif de la forme $10t + 1$ (par exemple $521 \mid 5^5 + 1$).

Les théorèmes I et II se trouvent ainsi démontrés.

Quant à la proposition 1 de Fermat concernant les nombres premiers de la forme $12n - 1$, elle est vraie, puisque, comme on le démontre sans peine, le nombre 3, donc aussi le nombre 3^x (pour $x = 1, 2, \ldots$) est un résidu quadratique pour tout nombre premier de la forme $12n - 1$, et le nombre -1 ne l'est pas.

Passons maintenant à la démonstration du théorème III.

D'après le théorème de Lejeune-Dirichlet démontré par A. Meyer (3), il existe une infinité de nombres premiers de la forme $25x^2 + 4y^2$ qui sont en même temps termes de la progression arithmétique $20k + 9$ (par exemple le nombre 29).

Soit p un tel nombre premier. Comme $p \equiv 9 \pmod{20}$, on prouve sans peine que le nombre 5 est un résidu quadratique pour p, donc $5^{(p-1)/2} \equiv 1 \pmod{p}$, d'où $5^{(p-1)/4} \equiv \pm 1 \pmod{p}$.

S'il était $5^{(p-1)/4} \equiv 1 \pmod{p}$, le nombre 5 serait un résidu biquadratique pour p, ce qui n'a pas lieu d'après la loi de réciprocité pour les résidus biquadratiques (4). On a donc $5^{(p-1)/4} \equiv -1 \pmod{p}$, donc $5^{(p-1)/4} + 1 \equiv 0 \pmod{p}$, et le théorème III se trouve démontré.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(1) *Œuvres*, 2, p. 220, lettre au Père Mersenne du 15 juin 1641; *cf.* aussi L. E. Dickson, *History of the Theory of Numbers*, 1, p. 257.

(2) G. D. Birkhoff et H. S. Vandiver, *Ann. Math.*, 2e série, 5, 1904, p. 173-180.

(3) *J. f.d.r.u.a. Math.*, 103, p. 38-117.

(4) *Voir* par exemple : T. J. Stieltjes, *Contribution à la théorie des résidus cubiques et biquadratiques*, *Œuvres complètes*, 1, p. 210-275.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations intégrales aux deux limites variables.* Note de M. **Michel Ghermanesco**, présentée par M. Henri Villat.

Comme suite à notre Note récente [1], considérons l'équation intégrale non homogène suivante :

$$\varphi(x)=\lambda\int_{-x}^{x}\mathrm{K}(x,s)\,\varphi(s)\,ds+f(x). \tag{1}$$

On démontre que la résolution de cette équation se réduit encore à celle d'une équation à une seule limite variable, en écrivant

$$\varphi(x)=\lambda\int_{0}^{x}\mathrm{K}(x,s)\,\varphi(s)\,ds-\lambda\int_{0}^{-x}\mathrm{K}(x,s)\,\varphi(s)\,ds+f(x),$$

$$\varphi(-x)=\lambda\int_{0}^{-x}\mathrm{K}(-x,s)\varphi(s)\,ds-\lambda\int_{0}^{-x}\mathrm{K}(-x,s)\,\varphi(s)\,ds+f(-x),$$

desquelles on déduit, en séparant convenablement la somme $\varphi(x)+\varepsilon\varphi(-x)$ $(\varepsilon=\pm 1)$, en deux parties,

$$\varphi(x)=\lambda\int_{0}^{x}[\mathrm{K}(x,s)-\mathrm{K}(-x,s)]\,\varphi(s)\,ds+f(x)+\Phi_\varepsilon(x), \tag{2}$$

où $\Phi_\varepsilon(x)+\varepsilon\Phi(-x)=0$. Les fonctions $\Phi_\varepsilon(x)$ *ne sont pas arbitraires*, comme on aurait pu le penser : en résolvant (2) par rapport à $\varphi(x)$ et en introduisant dans (1), on obtient une équation intégrale, à laquelle doit satisfaire $\Phi_\varepsilon(x)$.

Toute solution de (1) est donc aussi solution commune des équations intégrales (2), correspondant à des fonctions $\Phi_\varepsilon(x)$ déterminées. La propriété réciproque n'est pas vraie en général, en ce sens que, d'une seule équation (2), on est conduit à une équation encore du type (1),

$$\varphi(x)=\lambda\int_{-x}^{x}\mathrm{K}(x,s)\varphi(s)\,ds+f(x)+\Psi_\varepsilon(x), \tag{3}$$

mais qui contient le terme complémentaire $\Psi_\varepsilon(x)$, tel que

$$\Psi_\varepsilon(x)+\varepsilon\Psi_\varepsilon(-x)=0.$$

Mais si $\varphi(x)$ est solution commune des deux équations intégrales (2), on a $\Psi_\varepsilon(x)=0$ et les équations (3) se réduisent à la seule équation (1). En effet, si $\varphi(x)$ satisfait aux deux équations intégrales (2), elle satisfait également aux deux conséquences respectives (3), donc $\Psi_1(x)=\Psi_{-1}(x)\equiv 0$.

En ce qui concerne l'existence et la multiplicité des solutions, les résultats sont tellement différents, si l'on passe d'un exemple à l'autre, qu'il est difficile d'en tirer une conclusion générale.

Par exemple, l'équation intégrale

$$\varphi(x)=\lambda\int_{-x}^{x}\mathrm{K}(s)\varphi(s)\,ds+f(x), \tag{4}$$

qu'on peut réduire à l'équation différentielle suivante, lorsque $\varphi(x)$, $K(x)\varphi(x)$ sont continues et $f(x)$ dérivable,

$$(5)\qquad \varphi'(x)=\lambda[K(x)-K(-x)]\varphi(x)+K(-x)[f(x)+f(-x)]+f'(x),$$

compte tenu du fait que la différence $\varphi(x)-f(x)$ est impaire, d'après (4). Les solutions dérivables de l'équation intégrale (4) se trouvent — si elles existent — parmi celles de (5), mais la réciproque n'est pas vraie, ou pas complètement; si le produit $K(x)f(x)$ est une fonction impaire, l'équation intégrale est satisfaite par $\varphi(x)=f(x)$, quel que soit λ, mais l'équation homogène correspondante $[f(x)=0]$ n'admet pas toujours de solution continue non identiquement nulle; tel est le cas pour $K(x)=x^3$, $f(x)=x^4$; on a bien la solution $\varphi(x)=x^4$, mais les solutions continues de l'équation homogène $\varphi(x)=\lambda\int_{-x}^{x}s^3\varphi(s)\,ds$ se trouvent parmi celles de $\varphi'(x)=2\lambda x^3\varphi(x)$, c'est-à-dire, dans $\varphi(x)=C[\exp.(\lambda/2)x^4]$, qui ne satisfont à l'équation intégrale que si $C=0$.

Par contre, pour l'exemple

$$(6)\qquad \varphi(x)=\lambda\int_{-x}^{x}(\cos s+\operatorname{cotg} s)\varphi(s)+\sin^m x,$$

avec m entier, on obtient les conclusions suivantes :

L'équation intégrale (6) *admet les solutions suivantes*, lorsque $(2\lambda-m-1)$ et $m-2\lambda$ ne sont pas nuls :

1° Une solution unique, donnée par l'une des expressions

$$\varphi_1(x)=\frac{2\lambda}{m-2\lambda+1}\sin^{m+1}x+\sin^m x,\qquad \varphi_2(x)=\frac{m}{m-2\lambda}\sin^m x,$$

suivant que m est pair ou impair, pour toute valeur de λ *qui n'est pas la moitié d'un entier impair;*

2° *Une infinité de solutions, dépendant d'une constante arbitraire* C,

$$\varphi(x)\equiv\varphi_i(x)+C\sin^{2\lambda}x.$$

lorsque λ *est la moitié d'un entier impair,* $\varphi_i(x)$ *étant les solutions figurant dans* 1°;

3° *L'équation homogène*

$$\varphi(x)=\lambda\int_{-x}^{x}(\cos s+\operatorname{cotg} s)\varphi(s)\,ds$$

admet la solution $\varphi(x)=\sin^{2\lambda}x$, *lorsque* λ *est la moitié d'un entier impair, résultat annoncé déjà dans la Note antérieure citée.*

Signalons l'analogie existant entre ces derniers résultats et les théorèmes bien connus de Fredholm concernant les équations intégrales à limites fixes.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1104.

ÉLASTICITÉ. — *Étude théorique et expérimentale de la répartition des tensions tangentielles dans les plaques circulaires d'épaisseur variable.* Note (*) de MM. **Walter Schumann** et **Marzio Martinola**, présentée par M. Joseph Pérès.

On sait que dans une poutre prismatique fléchie, de section rectangulaire, la distribution des tensions tangentielles dans une section est parabolique. Cette loi qui est, dans le cadre de la résistance des matériaux, une conséquence de l'hypothèse de Bernoulli-Navier, est encore approximativement valable si la hauteur de la section est légèrement variable [1]. Dans ce cas plus général, les valeurs des tensions tangentielles sont cependant différentes de celles relatives à la poutre prismatique, en des points homologues.

Nous nous proposons ici, en partant d'une hypothèse simplificatrice plausible, de montrer que *cette loi de répartition parabolique des tensions tangentielles est également approximativement valable dans le cas des plaques circulaires minces, d'épaisseur légèrement variable et où le feuillet moyen possède une faible courbure initiale* (coque quasi plane de révolution, sur laquelle sont appliquées des forces accusant également une telle symétrie).

Dans ce but, considérons la plaque de la figure 1, où nous avons choisi les coordonnées cylindriques habituelles r, z. Soit t la direction perpendiculaire au plan r, z. L'ordonnée z_0 du feuillet moyen et l'épaisseur h sont des fonctions continues de r.

Admettons que : 1° $h(r)$ soit petit par rapport au rayon a de la plaque; 2° dh/dr et dz_0/dr soient de l'ordre h/a, donc petits par rapport à l'unité; 3° la matière soit homogène, isotrope et satisfasse à la loi de Hooke et que 4° les déformations soient faibles. Supposons, en outre, que les moments de flexion M_r, M_t, l'effort tranchant Q_r et les efforts normaux N_r, N_t soient connus. Si ces grandeurs sont par exemple données par la théorie des coques à faible courbure dans une section perpendiculaire au feuillet moyen, on pourra facilement en déduire les valeurs relatives aux sections verticales considérées.

Les tensions normales σ_r, σ_t, σ_z et tangentielles τ_{rz} doivent satisfaire aux conditions d'équilibre d'un élément de volume infinitésimal :

$$(1)\qquad \frac{\partial\sigma_r}{\partial r}+\frac{\partial\tau_{rz}}{\partial z}+\frac{\sigma_r-\sigma_t}{r}=0,\qquad \frac{\partial\tau_{rz}}{\partial r}+\frac{\partial\sigma_z}{\partial z}+\frac{\tau_{rz}}{r}=0.$$

Nous tirons de la seconde de ces équations la valeur de σ_z:

$$(2)\qquad \sigma_z=(\sigma_z)_{z=z_0-\frac{h}{2}}-\int_{z_0-\frac{h}{2}}^{z}\left(\frac{\partial\tau_{rz}}{\partial r}+\frac{\tau_{rz}}{r}\right)dz$$
$$=(\tau_{rz})_{z=z_0-\frac{h}{2}}\left(\frac{dz_0}{dr}-\frac{1}{2}\frac{dh}{dr}\right)-\int_{z_0-\frac{h}{2}}^{z}\left(\frac{\partial\tau_{rz}}{\partial r}+\frac{\tau_{rz}}{r}\right)dz.$$

Cette formule nous montre que, d'après les suppositions 1° et 2°, σ_z est petit par rapport à τ_{rz}. Faisons donc l'hypothèse simplificatrice que σ_z soit une fonction *linéaire* de z. Cette hypothèse, jointe à celle de Kirchhoff sur la linéarité des déformations, nous conduit immédiatement aux expressions suivantes pour les tensions σ_r et σ_t en un point d'ordonnée z :

$$(3)\qquad \sigma_r = \frac{N_r}{h} + \frac{12}{h^3} M_r (z - z_0), \qquad \sigma_t = \frac{N_t}{h} + \frac{12}{h^3} M_t (z - z)_0.$$

La tension tangentielle τ_{rz} peut alors être calculée en introduisant les

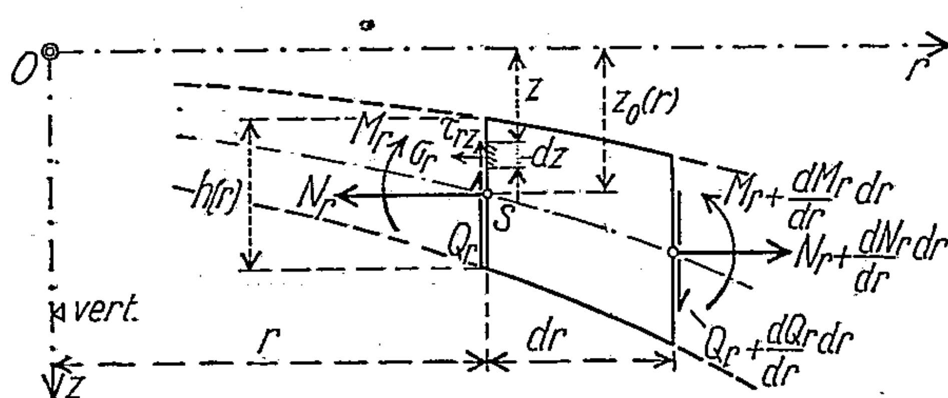


Fig. 1.

expressions (3) dans la première des deux conditions d'équilibre (1), d'où l'on tire ensuite :

$$(4)\qquad \tau_{rz} = (\tau_{rz})_{z=z_0-\frac{h}{2}} - \int_{z_0-\frac{h}{2}}^{z} \left[\frac{1}{h}\left(\frac{dN_r}{dr} - \frac{N_r}{h}\frac{dh}{dr} + \frac{N_r - N_t}{r} \right) - \frac{12}{h^3} M_r \frac{dz_0}{dr} + \frac{12}{h^3}\left(\frac{dM_r}{dr} - 3\frac{M_r}{h}\frac{dh}{dr} + \frac{M_r - M_t}{r} \right)(z - z_0) \right] dz.$$

En utilisant les conditions d'équilibre des forces appliquées à l'élément de volume esquissé sur la figure 1, c'est-à-dire les relations

$$(5)\qquad \frac{dM_r}{dr} + \frac{M_r - M_t}{r} - Q_r + N_r \frac{dz_0}{dr} = 0, \qquad \frac{dN_r}{dr} + \frac{N_r - N_t}{r} = 0,$$

on peut éliminer de (4) dM_r/dr, dN_r/dr, M_t et N_t, de sorte que τ_{rz} sera exprimé seulement en fonction des grandeurs M_r, N_r et Q_r relatives à la section considérée. Si l'on remplace encore $(\tau_{rz})_{z=z_0-(h/2)}$ par $(\sigma_r)_{z=z_0-(h/2)}\,;[(dz_0/dr) - (1/2)(dh/dr)]$, on obtient finalement, en intégrant :

$$(6)\qquad \tau_{rz} = -\frac{6}{h^3}\left(Q_r - N_r\frac{dz_0}{dr} - 3\frac{M_r}{h}\frac{dh}{dr} \right) z^2 + \left[\frac{12}{h^3} Q_r z_0 + \frac{N_r}{h^2}\left(\frac{dh}{dr} - \frac{12}{h} z_0 \frac{dz_0}{dr} \right) + \frac{12}{h^3} M_r \left(\frac{dz_0}{dr} - 3\frac{z_0}{h}\frac{dh}{dr} \right) \right] z + \frac{N_r}{h}\left(\frac{dz_0}{dr} - \frac{z_0}{h}\frac{dh}{dr} \right) + 3\frac{M_r}{h^2}\left(\frac{dh}{dr} - 4\frac{z_0}{h}\frac{dz_0}{dr} \right) - \frac{6}{h^3}\left(Q_r - N_r \frac{dz_0}{dr} - 3\frac{M_r}{h}\frac{dh}{dr} \right)\left(z_0^2 - \frac{h^2}{4} \right),$$

formule qui exprime précisément la loi parabolique cherchée.

En introduisant ensuite la valeur (6) de τ_{rz} dans la formule (2), on verrait qu'on obtient pour σ_z une fonction algébrique du troisième degré, dont les valeurs sont du même ordre de grandeur que celles de la fonction linéaire supposée, ce qui justifie notre calcul, σ_z étant, nous l'avons déjà remarqué, petit par rapport à τ_{rz}, et jouant ainsi un rôle effacé dans le calcul de cette tension.

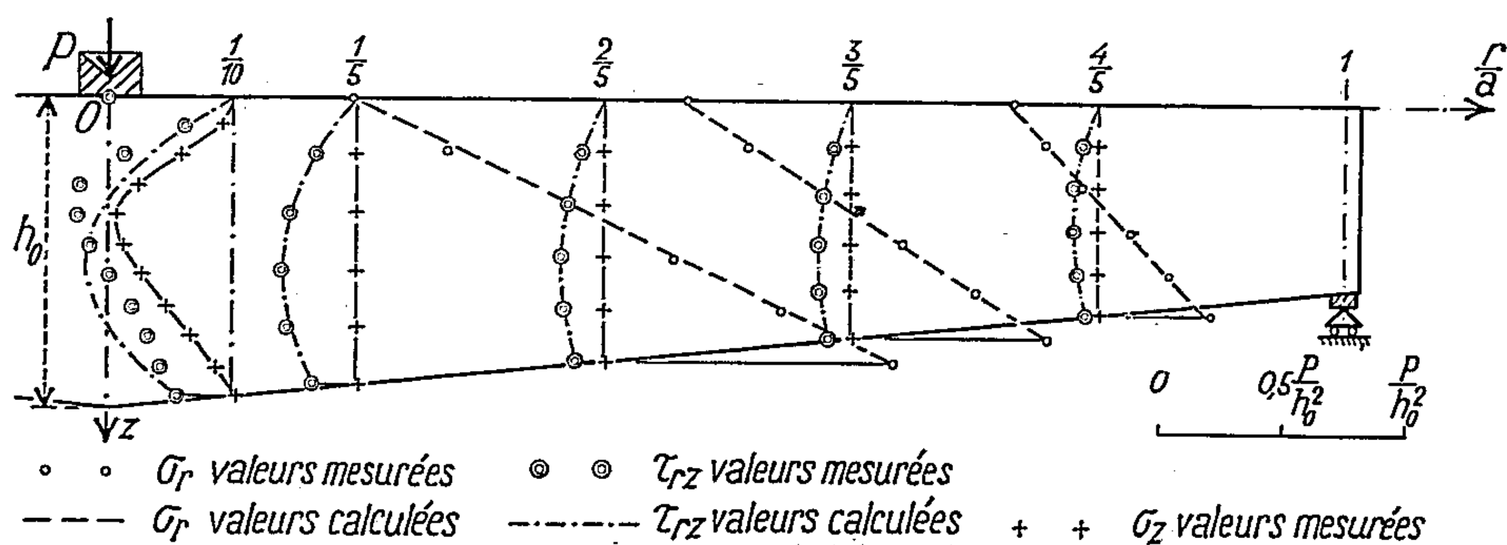


Fig. 2.

La formule (6) a été pleinement confirmée par des expériences sur une plaque d'épaisseur linéairement variable, où nous avons mesuré par la *méthode du figeage des contraintes* les tensions normales et tangentielles dans quelques sections (*fig.* 2). Les points figurant les résultats des mesures diffèrent très peu des valeurs calculées, sauf dans les sections voisines des forces concentrées (²).

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(¹) *Voir* par exemple : R. L'Hermite, *Résistance des Matériaux théorique et expérimentale*, t. I., Dunod, Paris, 1954, p. 172 et suiv. *Voir* aussi F. Stüssi, *Statique appliquée et résistance des matériaux*, t. I., Dunod, Paris, 1949, p. 251 et suiv.

(²) La présente étude a été faite dans le Laboratoire de Photoélasticité de l'École polytechnique fédérale de Zurich. Elle fait partie d'une série de recherches sur les tensions dans les plaques circulaires d'épaisseur variable, qui feront prochainement l'objet d'une publication dans le *Bulletin technique de la Suisse romande.*

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Résultats d'unicité, solutions singulières et généralisations d'un problème de diffusion d'ondes liquides.* Note (*) de M. **Maurice Roseau**, présentée par M. Henri Villat.

1. Dans une Note antérieure ([1]), à propos d'un problème de diffusion, on a construit une solution du problème aux limites :

$$(1)\quad \begin{cases} \Delta\varphi - i\varepsilon\varphi = 0 \quad \text{dans le secteur BO}x, \quad (\text{O}x, \text{OB}) = -\beta, \quad \frac{\pi}{2} \leq \beta < \pi; \\ \frac{\partial\varphi}{\partial y}(x, 0) + i\varphi(x, 0) = 0 \quad (x > 0), \quad (\text{O}x, \text{O}y) = \frac{\pi}{2}; \\ \varphi = \tau \quad \text{sur OB} \quad (\tau \text{ constant}); \end{cases}$$

$$(2)\quad \begin{cases} \varphi \text{ bornée dans le secteur et } \int_{\mathcal{C}(r)} \left|\frac{d\varphi}{dr}\right| ds \to 0 \text{ si } r \to 0 \text{ ou si } r \to \infty, \\ \mathcal{C}(r) \text{ étant l'arc de cercle } x + iy = re^{i\omega}, \quad -\beta \leq \omega \leq 0. \end{cases}$$

On peut établir le théorème d'unicité suivant : Le *problème aux limites* (1), *auquel on adjoint les conditions* (2) *a une solution unique.*

2. $g(\zeta)$, $\mathcal{G}^*(\zeta)$ désignant les fonctions multiformes introduites dans la Note ([1]), on définit $\mathcal{G}(\zeta) = \zeta^{1-(\pi/2\beta)}\mathcal{G}^*(\zeta)$ et $\mathcal{H}^*(\zeta)$, $\mathcal{H}(\zeta)$ à partir de $h(\zeta)$ par des formules analogues, c'est-à-dire

$$h(\zeta) = \frac{\mathcal{H}^*(\zeta)}{\zeta^{\frac{\pi}{\beta}} + e^{i\frac{\pi^2}{2\beta}}}, \qquad \mathcal{H}(\zeta) = \zeta^{1-\frac{\pi}{2\beta}}\mathcal{H}^*(\zeta).$$

On a établi les nouvelles relations fonctionnelles

$$(3)\qquad \zeta^{\frac{\pi}{\beta}}\mathcal{G}\left(\frac{e^{2i\beta}}{\zeta}\right) = -e^{i\frac{\pi^2}{\beta}}\mathcal{G}(\zeta), \qquad \text{où } \operatorname{Arg}\left(\frac{e^{2i\beta}}{\zeta}\right) = 2\pi - \operatorname{Arg}\zeta + 2\beta$$

et

$$(4)\qquad \frac{1}{\zeta^2}\mathcal{H}^*\left(\frac{1}{\zeta}\right) = -\frac{e^{2i\frac{\pi^2}{\beta}}}{\zeta^{2\frac{\pi}{\beta}}}\mathcal{G}^*(\zeta), \qquad \text{où } \operatorname{Arg}\left(\frac{1}{\zeta}\right) = 2\pi - \operatorname{Arg}\zeta.$$

3. On introduit :

$$(5)\qquad \psi^{(q)}(x, y) = \int_{C_1} \exp\left\{\frac{k}{2}\left[x\left(\zeta + \frac{1}{\zeta}\right) + iy\left(\zeta - \frac{1}{\zeta}\right)\right]\right\}\mathcal{G}^*(\zeta)\,\zeta^{q\frac{\pi}{\beta}}\,d\zeta$$
$$+ \int_{\Gamma_1} \exp\left\{\frac{k}{2}\left[x\left(\zeta + \frac{1}{\zeta}\right) - iy\left(\zeta - \frac{1}{\zeta}\right)\right]\right\}\mathcal{H}^*(\zeta)\,\zeta^{q\frac{\pi}{\beta}}\,d\zeta,$$

q entier de signe quelconque, C_1 et Γ_1 étant les contours définis dans ([1]); ces fonctions vérifient

$$\Delta\psi^{(q)} - i\varepsilon\psi^{(q)} = 0 \quad \text{dans le secteur BO}x;$$
$$\frac{\partial\psi^{(q)}}{\partial y} + i\psi = 0 \qquad y = 0, \qquad x > 0;$$
$$\psi^{(q)} = 0 \quad \text{sur OB}.$$

Utilisant (4) on peut montrer

$$\psi^{(-1)}(x, y) = 0, \qquad \psi^{-(q+2)}(x, y) = -e^{-2(q+1)\frac{\pi^2}{\beta}i}\psi^{(q)}(x, y).$$

Il suffit donc de discuter les fonctions définies par (5) pour les seules valeurs entières $q \geqq 0$.

La solution $\psi^{(q)}$ est évanescente à l'infini dans le secteur et possède à l'origine une singularité d'ordre $-(q+1/2).(\pi/\beta)$; les solutions $\psi^{(q)}$, $q \geqq 0$ sont donc indépendantes, et par addition à la solution du problème aux limites (1, 2) on peut obtenir des solutions de (1) singulières à l'origine.

4. On introduit les fonctions

$$(6) \qquad \varphi^{(q)}(x, y) = \int_C \exp\left\{\frac{k}{2}\left[x\left(\zeta + \frac{1}{\zeta}\right) + iy\left(\zeta - \frac{1}{\zeta}\right)\right]\right\} g^{(q)}(\zeta)\, d\zeta + \int_\Gamma \exp\left\{\frac{k}{2}\left[x\left(\zeta + \frac{1}{\zeta}\right) - iy\left(\zeta - \frac{1}{\zeta}\right)\right]\right\} h^{(q)}(\zeta)\, d\zeta,$$

avec

$$g^{(q)}(\zeta) = \frac{\mathcal{G}^*(\zeta)}{\left(\zeta^{\frac{\pi}{\beta}} + e^{i\frac{\pi^2}{2\beta}}\right)^{q+1}}, \qquad h^{(q)}(\zeta) = \frac{\mathcal{H}^*(\zeta)}{\left(\zeta^{\frac{\pi}{\beta}} + e^{i\frac{\pi^2}{2\beta}}\right)^{q+1}} \qquad (q \text{ entier} \geqq 0),$$

C et Γ définis dans ([1]).

La fonction $\varphi^{(q)}$ régulière dans le secteur BOx satisfait aux deux premières équations du système (1) et est égale sur OB à un polynome de degré q en r qu'on peut expliciter complètement.

Grâce à une combinaison linéaire convenable des solutions $\varphi^{(0)}, \varphi^{(1)}, \ldots, \varphi^{(q)}$, il devient possible de construire une solution du problème aux limites

$$(7) \qquad \begin{cases} \Delta\varphi - i\varepsilon\varphi = 0 & \text{dans le secteur BO}x; \\ \dfrac{\partial\varphi}{\partial y}(x, 0) + i\varphi(x, 0) = 0 & (x > 0); \\ \varphi = F_q(r) & \text{sur OB}; \end{cases}$$

où $F_q(r)$ est un polynome de degré q en r donné arbitrairement.

Cette solution satisfait en outre à

$$(8) \qquad \begin{cases} \varphi \text{ bornée dans le secteur } -\beta \leqq \omega \leqq 0 \text{ au voisinage de l'origine,} \\ \displaystyle\int_{\mathcal{C}(r)} \left|\frac{d\varphi}{dr}\right| ds \to 0 \quad \text{si} \quad r \to 0; \end{cases}$$

$$(9) \qquad \begin{cases} r^{-q}\varphi,\ r^{-q}\dfrac{d\varphi}{dr} \text{ sont bornés dans } -\beta \leqq \omega \leqq 0,\ r > r_0 > 0; \\ \text{pour tout } \delta > 0,\ 0 < \delta < \beta \text{ il existe } \eta > 0 \text{ tel que } \varphi e^{\eta r} \text{ est} \\ \text{borné dans } -\delta \leqq \omega \leqq 0. \end{cases}$$

On peut établir le théorème d'unicité : le problème aux limites (7) avec les conditions (8) et (9) a une solution unique.

5. On peut généraliser la méthode de calcul de manière à résoudre le problème aux limites (7), $F_q(r)$ étant remplacé par un terme exponentiel,

un polynome trigonométrique, ou le produit de telles expressions par un polynome en r.

Bornons-nous au cas où la condition sur OB est

$$\varphi = \text{Cte}\, e^{iar},\ a \text{ réel quelconque.}$$

On obtient une solution en prenant

$$\varphi = \int_C \exp\left\{\frac{k}{2}\left[x\left(\zeta + \frac{1}{\zeta}\right) + iy\left(\zeta - \frac{1}{\zeta}\right)\right]\right\} \frac{\mathcal{G}^*(\zeta)}{\zeta^{\frac{\pi}{\beta}} - \zeta_0^{\frac{\pi}{\beta}}} d\zeta$$
$$+ \int_\Gamma \exp\left\{\frac{k}{2}\left[x\left(\zeta + \frac{1}{\zeta}\right) - iy\left(\zeta - \frac{1}{\zeta}\right)\right]\right\} \frac{\mathcal{H}^*(\zeta)\, d\zeta}{\zeta^{\frac{\pi}{\beta}} - \zeta_0^{\frac{\pi}{\beta}}}$$

où ζ_0 est celle des deux racines de

$$e^{-2i\beta}\zeta_0^2 - \frac{2ia\, e^{-i\beta}}{k}\zeta_0 + 1 = 0$$

dont le point image est situé sur la courbe homologue de C_1,

$$\zeta = i\rho e^{i\chi} : \left(\rho - \frac{1}{\rho}\right)\cos\left(\chi + \frac{\alpha}{2}\right) + \left(\rho + \frac{1}{\rho}\right)\sin\left(\chi + \frac{\alpha}{2}\right) = 0,$$
$$\frac{3\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \leq \chi \leq \frac{5\pi}{4} - \frac{\alpha}{2}, \qquad \rho > 0, \qquad \alpha = \pi - \beta,$$

dans la rotation $0, -\alpha/2$.

C est obtenu en déformant C_1 au voisinage du cercle $(0, |\zeta_0|)$ de manière que l'argument de son point commun avec ce cercle passe de la valeur $\operatorname{Arg}\zeta_0 + (\alpha/2)$ à une valeur légèrement inférieure à $\operatorname{Arg}\zeta_0$, et Γ est l'homologue de C dans la rotation $(0, -\beta)$.

La solution obtenue satisfait en outre aux conditions (8) et (9) avec $q = 0$, et la validité du deuxième théorème d'unicité est acquise.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1453.

RELATIVITÉ. — *Sur une simplification des équations extérieures d'Einstein pour un mouvement de groupe.* Note (*) de M. **Charles Beresford Rayner**, présentée par M. Georges Darmois.

La résolution des équations extérieures d'Einstein dans le cas stationnaire est réduite à un problème en dimension trois.

1. Dans cette Note je veux employer la formule

$$\text{(1.1)}\qquad R_{\alpha\beta} \equiv \tilde{R}_{\alpha\beta} + \nu^{-1}\nabla_{\alpha\beta}\nu - 2\sigma^{\gamma}_{\alpha}\sigma_{\gamma\beta} \qquad [\text{mod}(\lambda_\alpha, \lambda_\beta)],$$

récemment obtenue pour réduire le problème de la résolution des équations extérieures d'Einstein $R_{\alpha\beta} = 0$ dans le cas stationnaire (où il existe un vecteur $\nu\lambda^\alpha$ orienté dans le temps qui satisfait aux équations de Killing) à un problème en dimension trois. Le travail fait suite à quatre Notes récentes ([1]) désignées ici par R^1, R^2, R^3, R^4.

Des équations (4.2), (4.3) dans R^1 ([2]), on a

$$\text{(1.2)}\qquad \sigma^{\gamma}_{\alpha}\sigma_{\gamma\beta} = \sigma\tilde{g}_{\alpha\beta} - \frac{1}{4}\theta_\alpha\theta_\beta.$$

De plus, $\varkappa_\varepsilon\lambda^\varepsilon = \nu^{-1}\nu_{,\varepsilon}\lambda^\varepsilon = 0$, et ainsi $\nabla_{\alpha\beta}\nu = \tilde{\nabla}_{\alpha\beta}\nu$, mod $(\lambda_\alpha, \lambda_\beta)$, où $\tilde{\nabla}_\alpha$ veut dire différentiation covariante par rapport à la connexion $\tilde{\Gamma}^{\gamma}_{\alpha\beta}$ ([3]). Par conséquent, (1.1) s'écrit

$$\text{(1.3)}\qquad R_{\alpha\beta} = \tilde{R}_{\alpha\beta} + \nu^{-1}\tilde{\nabla}_{\alpha\beta}\nu + \frac{1}{2}\theta_\alpha\theta_\beta - 2\sigma\tilde{g}_{\alpha\beta} \qquad [\text{mod}(\lambda_\alpha, \lambda_\beta)].$$

Le second membre est orthogonal à λ^β; les équations $R_{\alpha\beta} = 0$ peuvent donc se présenter sous la forme

$$\text{(1.4)}\qquad \tilde{R}_{\alpha\beta} + \nu^{-1}\tilde{\nabla}_{\alpha\beta}\nu + \frac{1}{2}\theta_\alpha\theta_\beta - 2\sigma\tilde{g}_{\alpha\beta} = 0,$$

$$\text{(1.5)}\qquad f^\alpha \equiv \nabla_\beta\sigma^{\alpha\beta} + \nu^{-1}\nu_{,\beta}\sigma^{\alpha\beta} - 2\sigma\lambda^\alpha = 0,$$

$$\text{(1.6)}\qquad \rho \equiv 3\sigma - \frac{1}{2}\tilde{R} = 0.$$

2. Considérons l'effet sur (1.4), (1.5), (1.6) de la transformation du type étudié dans R^2;

$$\text{(2.1)}\qquad g'_{\alpha\beta} = \eta g_{\alpha\beta} + (\eta - \zeta^2)\lambda_\alpha\lambda_\beta, \qquad \lambda'_\gamma = \zeta\lambda_\gamma,$$

où η, ζ sont ici des solutions quelconques de $\eta_{,\gamma}\lambda^\gamma = \zeta_{,\gamma}\lambda^\gamma = 0$. La première de (2.1) est une transformation conforme $\tilde{g}'_{\alpha\beta} = \eta\tilde{g}_{\alpha\beta}$. Par un calcul direct, ou par une formule classique relatives aux transformations conformes ([4]) appliquée aux composantes $\tilde{R}_{ij}$ de $\tilde{R}_{\alpha\beta}$ dans un système de coordonnées comouvantes, on a, avec une notation évidente,

$$\text{(2.2)}\qquad 4\tilde{R}'_{\alpha\beta} = 4\tilde{R}_{\alpha\beta} + 2\eta^{-1}\tilde{\nabla}_{\alpha\beta}\eta - 3\eta^{-2}\eta_{,\alpha}\eta_{,\beta} + \{2\Delta_2(\eta) - \Delta_1(\eta)\}\tilde{g}_{\alpha\beta},$$

où $\Delta_1(\eta) = \eta^{-2}\tilde{g}^{\mu\nu}\eta_{,\mu}\eta_{,\nu}$, $\Delta_2(\eta) = \eta^{-1}\tilde{g}^{\mu\nu}\tilde{\nabla}_{\mu\nu}\eta$. Si l'on prend (i) $\eta = \nu^2$, (ii) $\zeta = \nu^{-1}$, il résulte de (i) que (1.4), exprimée à l'aide de $g'_{\mu\nu}$, λ'_σ, ne contient pas $\nu_{,\alpha\beta}$, et de (ii) que $\varkappa'_\mu = \varkappa_\mu + \zeta^{-1}\zeta_{,\mu} = 0$, de sorte que les courbes engendrées par λ'^α sont des géodésiques relatives à $g'_{\mu\nu}$. Le système (1.4), (1.5), (1.6) devient donc (avec $\Delta'_1 = \nu^{-2}\tilde{g}'^{\rho\varepsilon}\nu_{,\rho}\nu_{,\varepsilon}$, $\Delta'_2 = \nu^{-1}\tilde{g}'^{\rho\varepsilon}\tilde{\nabla}'_{\rho\varepsilon}\nu$)

$$\tilde{R}'_{\alpha\beta} + 2\nu^{-2}\nu_{,\alpha}\nu_{,\beta} + \frac{1}{2}\nu^4\theta'_\alpha\theta'_\beta = 0, \tag{2.3}$$

$$\nabla'_\beta(\nu^4\sigma'^{\alpha\beta}) - 2\nu^4\sigma'\lambda'^\alpha = 0, \tag{2.4}$$

$$2\nu^4\sigma' - \Delta'_1 + \Delta'_2 = 0. \tag{2.5}$$

3. Considérons le système (2.3), (2.4), (2.5) en coordonnées comouvantes où $\lambda'^\alpha = (0, 0, 0, 1)^\alpha$. Posant $g'_i = g'_{i4}$, $g'^j = g'^{j4}$, $\lambda'_\alpha = (g'_1, g'_2, g'_3, -1)_\alpha$, il résulte que toutes les quantités $\tilde{g}'_{ij}$, g'_k, ν sont indépendantes de x^4 (voir R^2, § 2). Par conséquent (2.4) donne [5]

$$\tilde{\nabla}'_j(\nu^4\sigma'^{ij}) = 0, \tag{3.1}$$

dont une intégrale générale est

$$\nu^4\sigma'^{ij} = -(\tilde{g}')^{-\frac{1}{2}}\varepsilon^{ijk}\beta_{,k}, \tag{3.2}$$

β étant un scalaire arbitraire. Mais, puisque $\sigma'_{ij} = (1/2)(g'_{i,j} - g'_{j,i})$,

$$2\nu^{-4}\tilde{g}'^{ij}\beta_{,j} = -(\tilde{g}')^{-\frac{1}{2}}\varepsilon^{ijk}g'_{j,k}, \tag{3.3}$$

et, pour que cette équation soit intégrable, il faut et il suffit que

$$\tilde{\nabla}'_i(\nu^{-4}\tilde{g}'^{ij}\beta_{,j}) = 0. \tag{3.4}$$

Étant donnés ν et β satisfaisant à (3.4), l'intégration de (3.3) s'accomplit ainsi que dans R^2, et fournit uniquement les g'_i (voir R^3, II). Une comparaison de (3.2) avec l'équation $\sigma'^{\alpha\beta} = -(1/2)\eta'^{\alpha\beta\gamma\delta}\lambda'_s\theta'_r$ écrite en coordonnées comouvantes (avec $\alpha = i$, $\beta = j$) montre que

$$\theta'_i = 2\nu^{-4}\beta_{,i}, \qquad \sigma' = \nu^{-8}\tilde{g}'^{ij}\beta_{,i}\beta_{,j}. \tag{3.5}$$

Ainsi, (2.3), (2.5) s'expriment en coordonnées comouvantes (avec $\nu^2 = 2\alpha$)[6]

$$\tilde{R}'_{ij} + \frac{1}{2}\omega_{ij} = 0, \qquad \omega_{ij} = \alpha^{-2}(\alpha_{,i}\alpha_{,j} + \beta_{,j}\beta_{,j}), \tag{3.6}$$

$$\tilde{g}'^{rs}(\alpha\tilde{\nabla}'_{rs}\alpha - \alpha_{,r}\alpha_{,s} + \beta_{,r}\beta_{,s}) = 0. \tag{3.7}$$

Si $J_{rs} \equiv \alpha_{,r}\beta_{,s} - \alpha_{,s}\beta_{,r} \not\equiv 0$, on vérifie que (3.4), (3.7) expriment que la divergence de $\tilde{R}'_{ij} - (1/2)\tilde{R}'\tilde{g}'_{ij}$ est nulle. Si, par contre, $J_{rs} \equiv 0$ on voit que β est constant ou α est une fonction de β. Dans le dernier cas on peut mettre $\alpha = \alpha(\beta)$ dans (3.4), (3.7) et éliminer les dérivées secondes de β; on trouve que α, β doivent être liés par l'équation $\alpha^2 - \alpha_1^2 + (\beta - \beta_1)^2 = 0$, α_1, β_1 étant des constantes. On a, donc, le théorème :

THÉORÈME. — *Il existe une correspondance biunivoque entre les solutions*

locales stationnaires des équations extérieures d'Einstein et les solutions locales $\{ \tilde{g}'_{ij}, \alpha, \beta \}$ *du système* (3.6), *pourvu que* $K_{\mu\nu} \equiv \varkappa_\mu \theta_\nu - \varkappa_\nu \theta_\mu \not\equiv 0$. *Si* $K_{\mu\nu} \equiv 0$, (3.6) *est réductible au système* $\tilde{R}'_{ij} + (1/2) \gamma_{,i} \gamma_{,j} = 0$, *et il existe deux familles de solutions stationnaires de* $R_{\mu\nu} = 0$ *qui correspondent à* (1) $\alpha = \alpha_0 \exp \gamma$, $\beta = \beta_0$ (*solution statique*; $\theta^\mu = 0$), (2) $\alpha = \alpha_1 \operatorname{séch} \gamma$, $\beta = \beta_1 + \alpha_1 \operatorname{th} \gamma$, α_0, α_1, β_0, β_1 *étant des constantes.*

(*) Séance du 5 octobre 1959.

(1) C. B. Rayner, *Comptes rendus*, 248, 1959, R^1 : p. 929, R^2 : p. 2725; 249, 1959, R^3 : p. 1327, R^4 : p. 1461.

(2) La deuxième de (4.2) dans R^1 devrait se lire : $\sigma = (1/4)\, g_{\mu\nu}\, \theta^\mu \theta^\nu$.

(3) *Voir* R^4. Si $b_\varepsilon \lambda^\varepsilon = 0$, la dérivée covariante $\tilde{\nabla}_\alpha b_\beta$ ne contient que des éléments de b_γ, $\tilde{g}_{\delta\varepsilon}$ et leurs dérivées premières.

(4) L. P. Eisenhart, *Riemannian Geometry*, Princeton University Press, 2nd printing, 1949, p. 89.

(5) La quatrième des quatre équations (2.4) est une conséquence des trois premières, par suite de l'identité $f^\varepsilon \lambda_\varepsilon = 0$.

(6) Il est remarquable que $\omega_{ij}\, dx^i\, dx^j = \alpha^{-2} (d\alpha^2 + d\beta^2)$ est la métrique d'un espace V_2 à courbure constante négative.

THERMOCINÉTIQUE. — *Détermination expérimentale de l'influence de l'excentration d'un espace annulaire sur le coefficient local de convection.* Note (*) de MM. **Charles Bory** et **Jacques Fauré**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. L'étude de la convection forcée dans les espaces annulaires a conduit certains auteurs [1] à penser que les divergences importantes des résultats obtenus par différents expérimentateurs pouvaient provenir de la non-coïncidence des axes des deux cylindres. Nous avons étudié systématiquement l'influence de cette excentration définie par le rapport

$$e=\frac{d}{R_2-R_1}\qquad (0\leqq e\leqq 1),$$

d étant la distance des axes des deux cylindres, R_1 et R_2 les rayons de leurs sections droites délimitant l'espace annulaire. Pour cela, il convenait d'utiliser une méthode de mesure permettant de connaître la variation du coefficient de convection, non seulement le long des génératrices du cylindre intérieur, mais également en tous les points d'une section droite, ce qui imposait de nombreuses mesures de températures, chacune d'elles devant être quasi ponctuelle. Nous avons résolu la difficulté par l'emploi de la pyrométrie optique monochromatique.

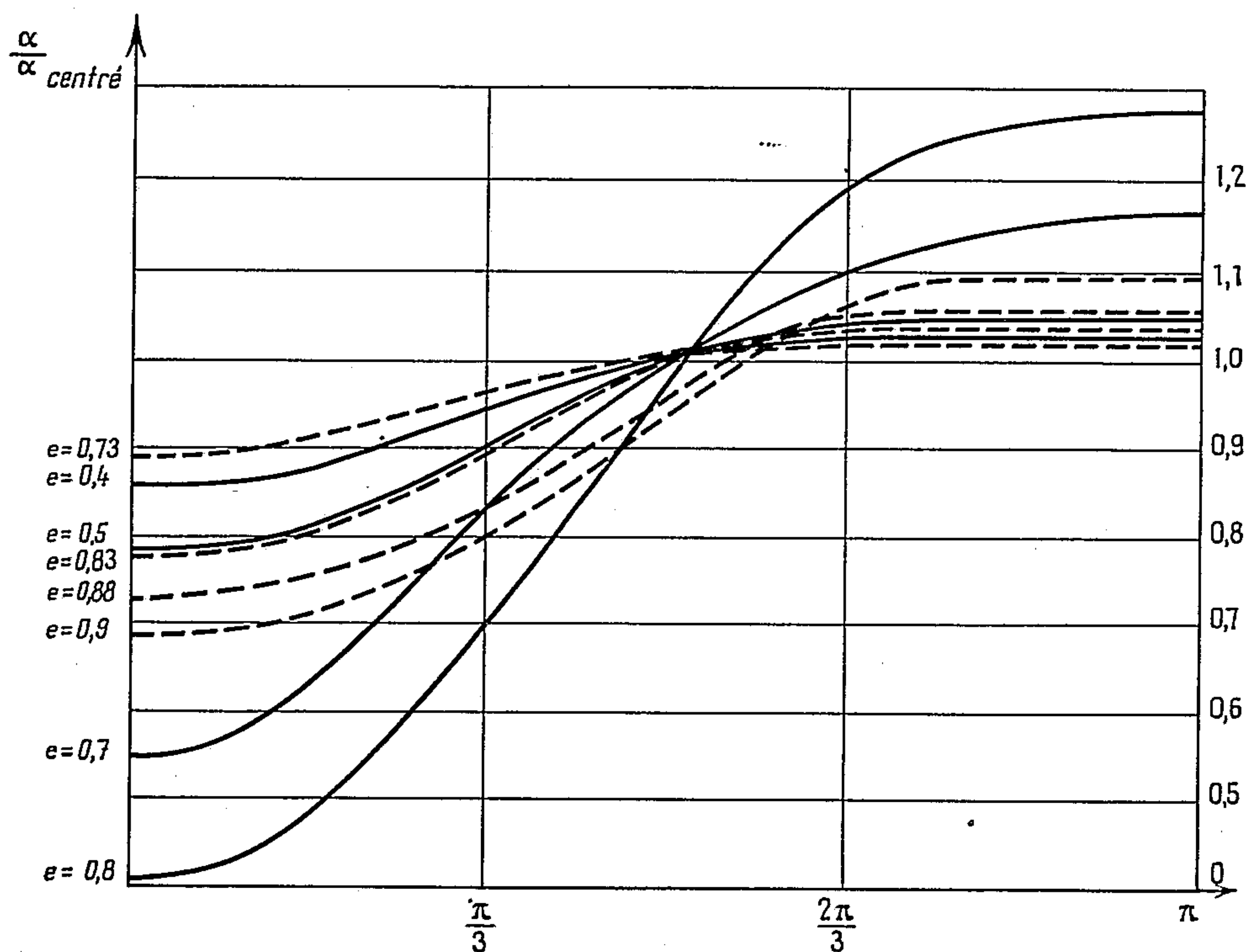
2. Notre appareillage se compose de deux cylindres d'axes parallèles, l'un intérieur à l'autre, de 500 mm de long. Nous avons opéré avec deux dimensions de cylindres intérieurs, tubes d'acier austénitique (Tophet 321, Gilby et Fodor) d'épaisseur très faible (0,1 mm) et de diamètre extérieur 9 et 15 mm, chauffés à une température de l'ordre de 800° C par effet Joule. Le cylindre extérieur, d'épaisseur 1 mm et de diamètre intérieur 50 mm, est en silice transparente, absorbant peu l'infrarouge et résistant aux chocs thermiques. Un courant d'air circule dans l'espace annulaire délimité par ces deux cylindres à une vitesse que nous avons fait varier entre 20 et 40 m/s. Les précautions aérodynamiques usuelles (collecteur, chambre de tranquillisation), ont été prises.

Le courant d'air, à la température T_a, enlève par convection sur un élément de surface unité du tube intérieur à la température T, une quantité de chaleur Q_c, et le coefficient de convection α est défini par le rapport

$$\alpha=\frac{Q_c}{T-T_a}.$$

La température T a été déduite de la mesure au pyromètre de la température de brillance T_b. Dans un montage préliminaire, nous avons, en effet, percé des trous fins dans la paroi du tube et relié T à T_b en pointant le pyromètre sur les surfaces intérieures et extérieures du tube (méthode de Worthing) [2].

La quantité de chaleur Q_c a été déterminée en tant que différence entre la quantité de chaleur produite par effet Joule Q_j et celle perdue par rayonnement Q_r. La mesure de la variation de la résistivité du tube métallique en fonction de sa température permet le calcul de Q_j. Pour connaître Q_r, nous avons mesuré la variation de l'énergie dissipée par le tube placé en atmosphère très raréfiée (pression, 1 mm Hg) en fonction de sa température.



Variation du rapport $\alpha/\alpha_{\text{centré}}$ en fonction de l'azimut de visée.
——— Résultats obtenus avec le cylindre de diamètre 15 mm;
— — — Résultats obtenus avec le cylindre de diamètre 9 mm.

Avec ces données, l'intensité du courant de chauffage, la température T_a de l'air et la température T_b de brillance, nous avons évalué les valeurs brutes de α (3) dans les conditions de l'expérience. Ces valeurs ont été ensuite corrigées pour tenir compte des échanges d'énergie par conduction et rayonnement (4) à l'intérieur du tube, qui sont dus aux différences de température entre les génératrices lorsqu'il y a excentration.

3. La valeur de α décroît très rapidement sur les premiers centimètres du tube intérieur mais à partir d'une abscisse de 20 cm pour le cylindre de 9 mm, de 35 cm pour le cylindre de 15 mm les variations longitudinales sont indécelables. Par contre, il est possible de mettre en évidence ses variations radiales lorsque les cylindres sont excentrés.

Les courbes ci-dessus représentent les variations du rapport $\alpha/\alpha_{\text{centré}}$,

en fonction de l'azimut de visée pour diverses excentrations. Le point d'abscisse nulle correspond à la génératrice la plus rapprochée du cylindre intérieur.

On fera les remarques suivantes :

1° Dans un espace annulaire excentré le coefficient de convection sur le tube central, minimal sur la génératrice la plus rapprochée du cylindre extérieur, croît jusqu'à la génératrice la plus éloignée de ce cylindre; la valeur du minimum est d'autant plus faible et celle du maximum d'autant plus élevée que l'excentration est plus forte et le diamètre intérieur plus grand. Pour le cylindre de 9 mm, ce phénomène ne devient sensible que pour des excentrations importantes ($e > 0,5$, soit $d > 10$ mm). Il est décelable pour le cylindre de 15 mm pour $e > 0,2$, soit $d > 3,5$ mm).

2° Cependant, la variation du coefficient de convection intégré sur une section droite, s'il décroît légèrement avec l'excentration, a des variations beaucoup plus faibles, ainsi qu'en témoigne le tableau ci-dessous :

	$\frac{\alpha_{\text{moyen}}}{\alpha_{\text{centré}}}$.	
e.	Cylindre de 9 mm.	Cylindre de 15 mm.
0,5	1,	0,97
0,7	0,98	0,94
0,8	0,96	0,91
0,9	0,91	–

Du point de vue numérique, ces résultats dépendent certainement des valeurs du rapport R_2/R_1. Des expériences sont en cours avec des cylindres d'autres diamètres afin de compléter cette étude. Néanmoins, il semble peu probable que dans les espaces annulaires, un léger défaut d'excentration modifie, de façon appréciable, le coefficient de convection global.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) R. G. DEISSLER et M. F. TAYLOR, *Analysis of fully developped turbulent heat transfer and flow in an annulus with various excentricities* (*N.A.C.A.*, Tech. Note, 3451, mai 1955).

(2) G. RIBAUD, *Encyclopédie photométrique*, 4, 1931, p. 89.

(3) J. FAURÉ, *Thèse 3e Cycle Thermodynamique*, Poitiers, 1958.

(4) J. GOSSE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1483.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur la mesure de l'angle de décalage interne d'un alternateur à l'aide d'un chronomètre électronique et son application à la mesure de la réactance transversale.* Note de MM. **Émile Pillet** et **Marcel Sabatier**, transmise par M. Louis Néel.

Description d'un nouveau dispositif pour mesurer directement le déphasage entre la tension et la force électromotrice dans un alternateur. Application à la mesure de la réactance transversale et de ses variations avec les conditions de débit.

La méthode consiste à associer à chacune des grandeurs sinusoïdales $\vec{E}$ et $\vec{U}$, une impulsion qu'on applique à l'entrée du chronomètre électronique. Le temps séparant les deux impulsions est lu directement en microsecondes. Connaissant la durée d'une période, on en déduit le déphasage angulaire.

La réalisation pratique se présente ainsi :

— Un disque de grand diamètre tourne solidairement de la roue polaire. A sa périphérie est placée une languette en métal ferromagnétique. Au passage entre les pôles d'un électroaimant, on recueille une impulsion sur les bornes d'un enroulement spécial. Cette impulsion modifiée par un ensemble électronique amplificateur-écrêteur-basculeur, déclenche le chronomètre.

— Le signal sinusoïdal fourni par l'alternateur est appliqué à un deuxième ensemble électronique peu différent du premier. L'impulsion obtenue provoque l'arrêt du chronomètre. La même technique pourrait être utilisée pour remplacer le dispositif magnétique si l'on disposait d'un signal périodique, fourni par un alternateur secondaire accouplé rigidement à l'alternateur à essayer. C'est le cas actuellement de nombreux groupes munis d'un alternateur pilote.

L'alternateur fonctionnant à vide, une première mesure de vitesse est faite. Seul le dispositif magnétique déclenche et arrête le chronomètre, après un tour de la roue polaire, donnant la durée d'une période (ou de plusieurs si l'alternateur est multipolaire). Une deuxième mesure faisant intervenir les deux impulsions donne, à une constante additive près, l'angle de déphasage du vecteur $\vec{U}$ sur le vecteur $\vec{E}$. Cette constante est entièrement introduite par les deux circuits électroniques car $\vec{E}$ et $\vec{U}$ ont confondus si l'alternateur fonctionne à vide. La même mesure est recommencée, l'alternateur fournissant un certain courant. Par différence entre les angles mesurés pendant les deux manipulations, on obtient l'angle de décalage interne pour le débit considéré.

La sensibilité de ce dispositif est très grande.

La précision des mesures effectuées à la fréquence de 50 p/s se situe au-delà du dixième de degré électrique. La stabilité de l'appareillage électronique doit être assurée par des précautions techniques très poussées.

Cet ensemble a permis de mettre en évidence un phénomène dû au flux transversal :

L'angle de décalage interne décrit un cycle d'hystérésis. Ce cycle reste étroit. Sa largeur dépend de la saturation longitudinale du circuit magnétique de l'alternateur et du courant débité. Sous différence de potentiel réduite, et pour un courant débité faible, la largeur atteint 10 % de l'angle de décalage interne moyen. Sous différence de potentiel normale, et même courant débité, elle n'est plus que de 5 %.

Le même ensemble a permis de mesurer la dissymétrie existant entre les différentes périodes de l'onde délivrée par un alternateur multipolaire. Les impulsions fournies à chaque alternance positive par le deuxième circuit électronique, commandent seules le chronomètre. Les résultats d'une série de mesure se regroupent autour de p valeurs si les p périodes sont différentes; il n'est pas possible de préciser avec ce dispositif à quelle période correspond, par exemple, la plus grande valeur mesurée.

Sur l'alternateur tétrapolaire étudié à 1500 t/mn, un écart de 20 μs a été mesuré entre les deux périodes, soit le millième de la période moyenne.

Mesure de la réactance transversale X_t *d'un alternateur.* — L'appareillage ci-dessus s'adapte à la méthode de mesure définie par A. Blondel [1]. Le mode opératoire est tel que nous pouvons amener l'angle de décalage interne sur une partie montante ou descendante de son cycle de variation.

Conclusions. — *a.* La valeur de la réactance transversale subit fortement l'influence de la saturation du circuit magnétique longitudinal.

Ce résultat confirme certains travaux antérieurs [2];

b. La réactance transversale diminue lorsque le courant débité par l'alternateur augmente.

Cette constatation prouve l'existence d'une saturation transversale.

Sous différence de potentiel normale aux bornes de l'alternateur, les variations de la réactance transversale atteignent 15 % de la valeur moyenne :

$$220\,V,\ 6\,A:\quad X_t = 2{,}91\,\Omega: \qquad 220\,V,\ 25\,A:\quad X_t = 2{,}48\,\Omega.$$

Sous différence de potentiel moitié, les variations sont réduites à 5 % :

$$110\,V,\ 6\,A:\quad X_t = 3{,}35\,\Omega: \qquad 110\,V,\ 25\,A:\quad X_t = 3{,}17\,\Omega.$$

Ces résultats ont été obtenus sur un alternateur triphasé de puissance : 10 kVA, $U_n = 220$ V, 1500 t/mn tétrapolaire.

(1) A. BLONDEL, *L'Industrie électrique*, vol. 8, 10 novembre, 10 décembre et 25 décembre 1899, p. 481-484, 529-531 et 555-556.

(2) E. PILLET, *Rev. Gén. Électr.*, novembre 1954, p. 694-697.

(Laboratoire d'Électrotechnique de l'Institut Polytechnique de Grenoble.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Sur les spectres hertziens d'orientation de solutions de butane-diol-*1.3 *dans le dioxane.* Note de Mme **Claude Moriamez**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La permittivité complexe de solutions de butane-diol-1.3 dans le dioxane a été déterminée dans la bande de fréquence 0,01-25 000 MHz, et dans l'intervalle de température — 20, + 25° C, pour des concentrations respectivement égales à 70, 33 et 10 g de soluté par 100 g de solution.

Dans le but d'étudier l'influence de la dilution sur les propriétés diélectriques des glycols, comparativement aux résultats déjà obtenus par d'autres auteurs pour des solutions d'alcools, nous avons mesuré la permittivité complexe de solutions de butane-diol-1.3 [étudié par ailleurs à l'état pur (1)] dans le dioxane, entre 0,01 et 25 000 MHz, et dans un intervalle de température compris entre — 20 et + 25° C.

Les concentrations sont respectivement de 70, 33 et 10 % en masse.

Le choix du solvant est limité, les glycols n'étant en général largement miscibles qu'aux cétones, à l'eau et à l'éthanol.

Le paradioxane présente un moment dipolaire relativement faible

$$\mu = 0{,}45\,\mathrm{D}\ (^2),\qquad \varepsilon_{25°} = 2{,}21,\qquad (n_{D\,25})^2 = 2{,}017\ (^3).$$

L'échantillon de dioxane utilisé a été soigneusement distillé sous pression réduite avant l'utilisation, mais la séparation d'avec l'eau est délicate, les points d'ébullition étant très voisins.

Le point de fusion est de + 12° C, ce qui fait que les solutions étudiées ont l'aspect solide pour la plupart des températures d'expérience.

Cependant, dans un large intervalle de température au-dessous du point de fusion, pour chaque solution, la permittivité complexe présente des valeurs élevées et comparables à celles obtenues pour le liquide. Ces valeurs sont bien reproductibles en fonction du temps et de la forme du condensateur ou « cellule » de mesure utilisé.

L'aspect des diagrammes de Cole et Cole, $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$ (4), obtenus pour ces solutions, diffère notablement de l'aspect semi-circulaire classique, et les diagrammes $\varepsilon' = \varphi(F\varepsilon'')$ et $\varepsilon' = \varphi(\varepsilon''/F)$ (5), présentent une allure courbe.

White et Morgan (6), étudiant le spectre hertzien d'une solution de méthyl-2 pentane-diol-2.4 dans le dioxane (fraction molaire de 0,83), pensent que la théorie de Debye ne peut absolument pas décrire le comportement diélectrique observé.

Nous pensons que les spectres globaux obtenus peuvent être interprétés comme résultant de la composition de deux et même de trois « domaines » de dispersion, d'importance comparable, très proches l'un de l'autre en fréquences.

La décomposition en domaines élémentaires est malaisée car on doit, pour chaque fréquence, tenir compte de la contribution des deux mécanismes principaux [7].

Ceci s'applique déjà au corps pur dont la décomposition doit être examinée en tenant compte de cette remarque.

C'est pourquoi les résultats réunis dans les tableaux ci-après, I, II et III, présentent une importante marge d'erreur.

TABLEAU I.

Concentration 70 % (*en masse*).

Température (°C).	État.	ε_{0_1}.	ε_{∞_1}.	F_{c_1}(MHz).	F_{c_2}(MHz).
—20......	Solide	24,1 ± 0,1	9,0 ± 0,1	10 ± 0,7	50 ± 5
0......	Liquide	20,8 ± 0,1	8,6 ± 0,1	95 ± 5	500 ± 50
+25......	»	17,9 ± 0,1	4,9 ± 0,1	570 ± 20	vers 7 000

TABLEAU II.

Concentration 33 % (*en masse*).

Température (°C).	État.	ε_{0_1}.	ε_{∞_1}.	F_{c_1}(MHz).	F_{c_2}(MHz).
—20......	Solide	11,25 ± 0,05	6,2 ± 0,1	7 ± 0,5	25 ± 5
0......	»	9,35 ± 0,05	6 ± 0,1	160 ± 20	500 ± 50
+25......	Liquide	7,26 ± 0,02	3,75 ± 0,1	1 700 ± 100	vers 15 000

TABLEAU III.

Concentration 10 % (*en masse*).

Température (°C).	État.	ε_{0_1}.	ε_{∞_1}.	F_{c_1}(MHz).	F_{c_2}(MHz).
0......	Solide	3,97 ± 0,01	3,3 ± 0,1	130 ± 10	300 ± 50
+25......	Liquide	3,36 ± 0,01	(2,9)	(5 000)	(vers 15 000)

Dans tous les cas, α_1, paramètre caractérisant l'importance d'une éventuelle distribution de temps de relaxation [4], est égal à zéro. En portant sur un graphique log f_{c_1} et log f_{c_2} en fonction de l'inverse de la température absolue, nous obtenons deux faisceaux de droites qui se croisent dans l'intervalle de température considéré : les différentes valeurs de l'énergie d'activation du phénomène d'orientation dipolaire [8], déduites de cette représentation, sont données dans le tableau IV.

TABLEAU VI.

Concentration (%)...	100.	70.	33.
E_1 (kcal/mole)..........	11,2 ± 0,5	13,8 ± 0,5	15 ± 1
E_2 »	Peu différente de E_1		

L'énergie d'activation augmente lors de la dilution. Ce résultat a déjà été trouvé pour des solutions d'alcools dans des solvants non polaires [7] et doit être interprétable à partir des données thermodynamiques.

En effet, la dissolution à pression constante s'accompagnant d'un échange de chaleur avec le milieu extérieur — variation d'enthalpie qui, de façon

générale peut être positive ou négative suivant la nature des composés mis en présence et facilement mesurable (9) — est assimilable à une réaction chimique traduisant les interactions entre molécules de soluté et de solvant.

Le processus d'orientation dipolaire étant, d'après Eyring (8) également assimilable à une réaction chimique, il paraît possible d'interpréter les variations des fonctions thermodynamiques lorsqu'on passe du corps pur à la solution.

(1) Mme Claude Moriamez, *Arch. Sc. Phys. et Nat.*, S, 11, fasc. spéc., 1958, p. 77.
(2) R. Sangewald et A. Weissberger, *Physik. Z.*, 30, 1929, p. 268.
(3) A. F. Gallaugher et H. Hibbert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2521.
(4) K. S. Cole et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 341.
(5) R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 493.
(6) A. White et S. O. Morgan, *Physics*, 2, 1932, p. 313-321.
(7) M. Moriamez, *Thèse*, Lille, 1959.
(8) Glassone, Laidler et Eyring, *Theorie of rate process*, Mc Graw Hill, 1941, p. 547.
(9) L. A. K. Staveley et G. L. Milward, *J. Chem. Soc.*, 130, 1957, p. 4369-4375.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur l'interaction des mésons π négatifs de* 300 MeV *avec les noyaux de l'émulsion nucléaire.* Note (*) de Mlle **Brigitte Chemel**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le libre parcours moyen d'interaction λ_{obs} des mésons π^- avec les noyaux de l'émulsion nucléaire est égal à 26,8 ± 1,4 cm et la section efficace différentielle présente un minimum vers 75°.

Un paquet de 69 feuilles d'émulsion Ilford G_5, d'épaisseur 600 μ et de surface $15 \times 13,7$ cm², a été exposé au « bêvatron » de Berkeley à

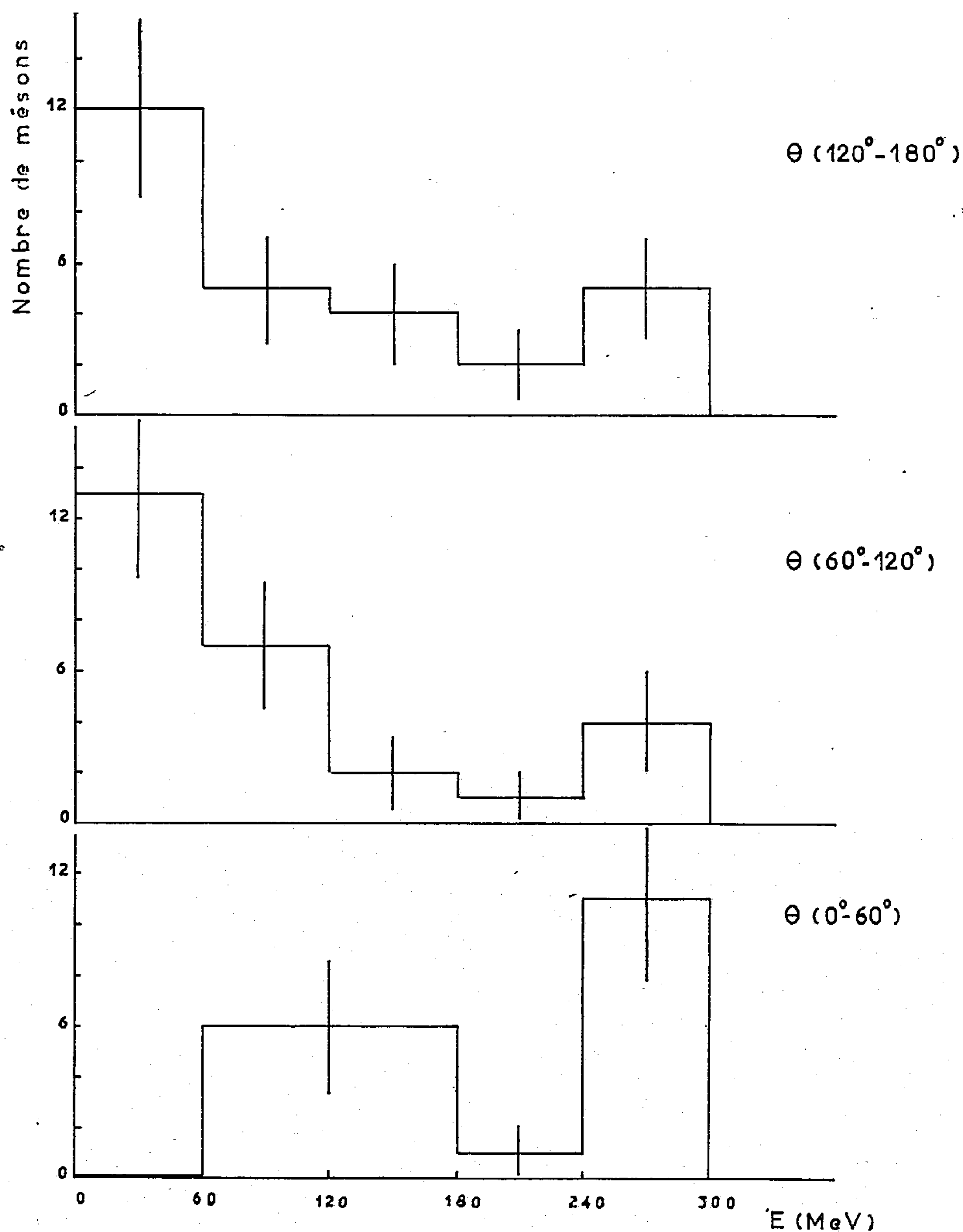


Fig. 1.

un faisceau de mésons π^- d'énergie moyenne 298 MeV et d'intensité $(2,92 \pm 0,06).10^4$ traces/cm². 313 étoiles d'interaction avec les noyaux de l'émulsion ont été observées par un dépouillement en volume de 0,506 cm³ d'émulsion. Ces étoiles ont été classées en étoiles d'absorption (de petite taille, puisque seulement 22 % ont un nombre de branches égal ou supérieur à 5) d'une part, et en étoiles de diffusion inélastique (pseudo-élas-

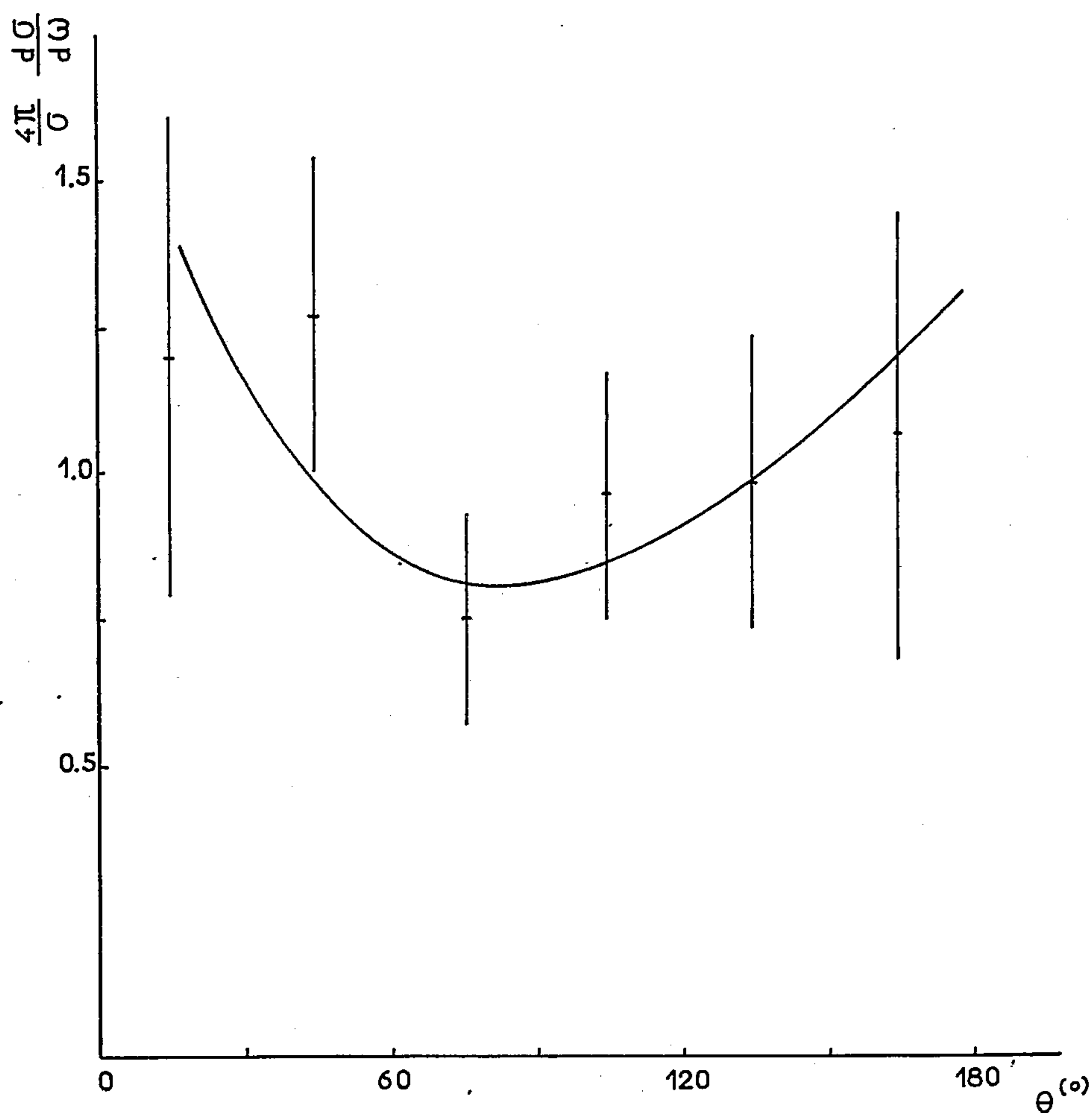


Fig. 2.

tique + inélastique) d'autre part. Un seul événement de diffusion élastique a été repéré.

Le libre parcours moyen d'interaction observé est $\lambda_{obs} = 43,7 \pm 2,6$ cm. La section efficace d'interaction observée est $\sigma_{obs} = 0,483 \pm 0,023$ barn. On en déduit que le libre parcours moyen observé est inférieur au double du libre parcours moyen calculé, puisque $\lambda_{cal} = 23,4$ cm. Compte tenu qu'une correction du nombre total d'événements doit être faite, puisque l'efficacité d'un dépouillement en volume des étoiles de diffusion inélastique n'est que de 80 % (1), (2) et qu'il manque des événements dus aux étoiles

de diffusion élastique (étoiles à une branche) et les arrêts (étoiles sans branche visible) ([3]), ([4]), ([5]), le nombre réel total des événements est 510, soit $\lambda_{obs} = 26{,}8 \pm 1{,}4$ cm.

Le pourcentage des étoiles d'interaction ayant un méson diffusé est $32{,}3 \pm 4{,}2$ %, et parmi celles-ci, le rapport du nombre des mésons respectivement diffusés à l'avant et à l'arrière est $0{,}84 \pm 0{,}19$.

Le spectre d'énergie des mésons diffusés a été établi d'abord en évaluant le pourcentage d'événements correspondant à une énergie ΔE du méson, ce qui donne le résultat suivant :

ΔE(MeV)	0-60.	60-120.	120-180.	180-240.	240-300.
%	31,7	22,8	15,2	5,0	25,3

Puis le spectre d'énergie a été établi en fonction de l'angle θ du méson diffusé avec la direction du méson incident dans le système du laboratoire. Les trois histogrammes suivants (*fig.* 1) montrent que la distribution des mésons est à peu près identique dans les deux intervalles 60-120° et 120-180°.

La courbe représentative de la section efficace différentielle, calculée après correction des événements qui manquent à cause de la trop grande inclinaison du méson diffusé dans l'émulsion, montre un minimum vers 75° (*fig.* 2).

(*) Séance du 12 octobre 1959.

([1]) L. S. Dul'Kova, T. A. Romanova, I. B. Sokolova, L. V. Sukhov, K. D. Tolstov et M. G. Shafranova, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 107, 1956, p. 43.

([2]) A. H. Morrish, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 47.

([3]) A. D. Sprague, D. M. Haskin, R. G. Glasser et M. Schein, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 994.

([4]) G. Bernardini, E. T. Booth, L. Lederman et J. Tinlot, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 105.

([5]) A. H. Morrish, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 674.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur une chambre d'ionisation en graphite du type* 4π-γ. Note (*) de M. **Jean-Jacques Engelmann**, présentée par M. Francis Perrin.

Description d'une chambre d'ionisation air-équivalente à haute efficacité, permettant, grâce à la forme des électrodes, la mesure de sources radioactives non ponctuelles.

Une méthode de mesure des radioéléments largement utilisée, repose sur le principe suivant :

Une chambre d'ionisation à parois air-équivalentes permet, suivant le principe de Bragg-Gray, de mesurer le « débit de dose » γ donnée par une source radioactive placée à une distance connue de la chambre. Si, par ailleurs, on connaît le coefficient K « d'activité γ spécifique » du radioélément (exprimé en rœntgens par heure à 1 cm d'une source de 1 mC) on peut déduire de la mesure à la chambre, l'activité de la source en millicuries.

Pour que la mesure soit précise, il faut prendre un certain nombre de précautions :

— entre autres, la distance source-chambre doit être grande vis-à-vis des dimensions de la source et de la chambre;

— cette distance doit être connue avec précision, car une erreur sur sa valeur se traduira par une erreur double sur le résultat;

— la source et la chambre doivent être placées à bonne distance du sol et des murs, pour éviter que les gammas diffusés contribuent au courant d'ionisation;

— enfin, il faut tenir compte de la pression et de la température du fait de la définition même du rœntgen.

On peut s'affranchir des mesures de la distance, de la pression et de la température, en mesurant dans les mêmes conditions, la source inconnue et une source de radium d'activité connue.

On a alors, si K_1 et K_2 sont les coefficients K des deux sources, A_1 et A_2 leurs activités, et I_1 et I_2, les courants d'ionisation mesurés :

$$A_1 = A_2 \frac{I_1}{I_2} \frac{K_2}{K_1}. \qquad (1)$$

Avec les chambres habituellement utilisées pour ce type de mesure, du fait de leurs dimensions et des limitations sur la distance source-chambre, le seuil d'activité mesurable est de l'ordre de 1 mC.

Or, il serait intéressant de pouvoir mesurer des activités moindres, en particulier, les ampoules de solutions étalons, dont l'activité totale est en général de 50 à 100 μC.

Amélioration de la réponse des chambres 4π-γ. — Pour accroître la

sensibilité et abaisser le seuil de détection, nous utilisons une chambre annulaire en graphite, la source étant placée au centre.

La mesure sera valable pour des sources même non ponctuelles, à condition qu'il existe dans le puits central un volume d'égale sensibilité, dans lequel la réponse de la chambre soit indépendante de la position de la source.

Pour que ce volume soit de grandes dimensions, le calcul montre qu'on a intérêt à réaliser une chambre dont la distance interélectrode soit plus petite au centre qu'aux extrémités.

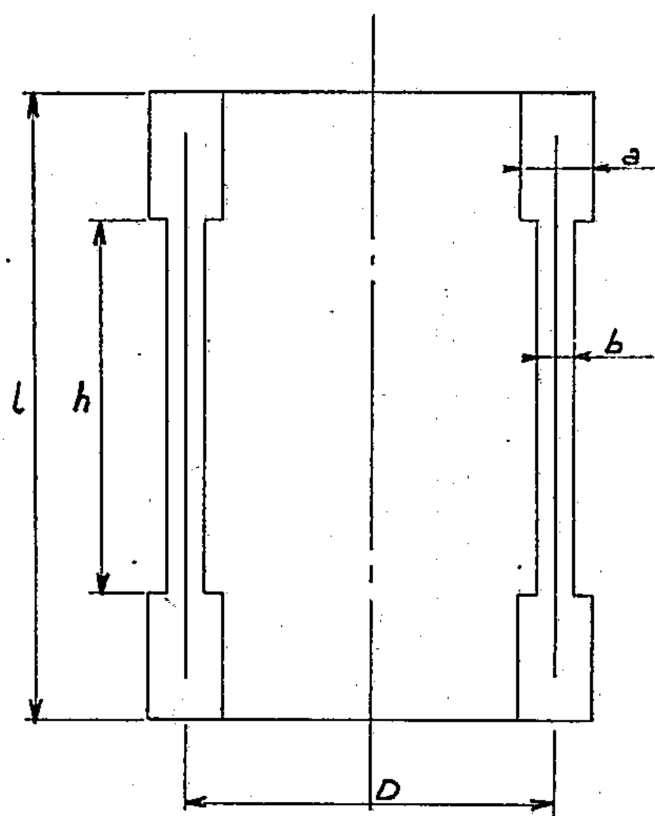


Fig. 1.

Un calcul approché donne la relation à respecter entre le diamètre D, de la chambre et les distances interélectrodes a et b (*fig.* 1) :

$$\frac{a}{a-b} = \frac{h}{l}\,\frac{(\mathrm{D}^2+l^2)^2}{(\mathrm{D}^2+h^2)^2}. \tag{2}$$

Description de l'appareil. Caractéristiques. — Les électrodes en graphite ont été profilées de manière que la relation précédente soit vérifiée (*fig.* 2).

Grâce à cette géométrie, et malgré les petites dimensions de la chambre, le volume d'égale sensibilité à $\pm$ 1 % est important : il est sensiblement assimilable à un cylindre de 1,5 cm de diamètre et de 6,5 cm de hauteur.

Les ampoules à mesurer sont placées sur un support léger, non absorbant vis-à-vis des gammas. En position mesure, elles sont entièrement contenues dans le volume d'égale sensibilité.

Des manchons amovibles en graphite de diverses épaisseurs permettent de tracer la courbe du courant d'ionisation, en fonction de l'épaisseur de paroi, et de l'extrapoler à zéro.

La mesure se fait toujours par comparaison à un étalon de radium, en utilisant la relation (1).

La sensibilité de la chambre pour le radium est d'environ $0,75.10^{-11}$ A/mC. Le seuil d'activité mesurable avec la même précision, est d'environ 20 μC.

Pour une source de 6 mC de radium, le courant de saturation est obtenu à partir d'une tension interélectrode de ± 50 V.

Les mesures effectuées jusqu'alors nous ont donné un bon accord avec les résultats du compteur 4 π, dans la limite de précision des deux méthodes.

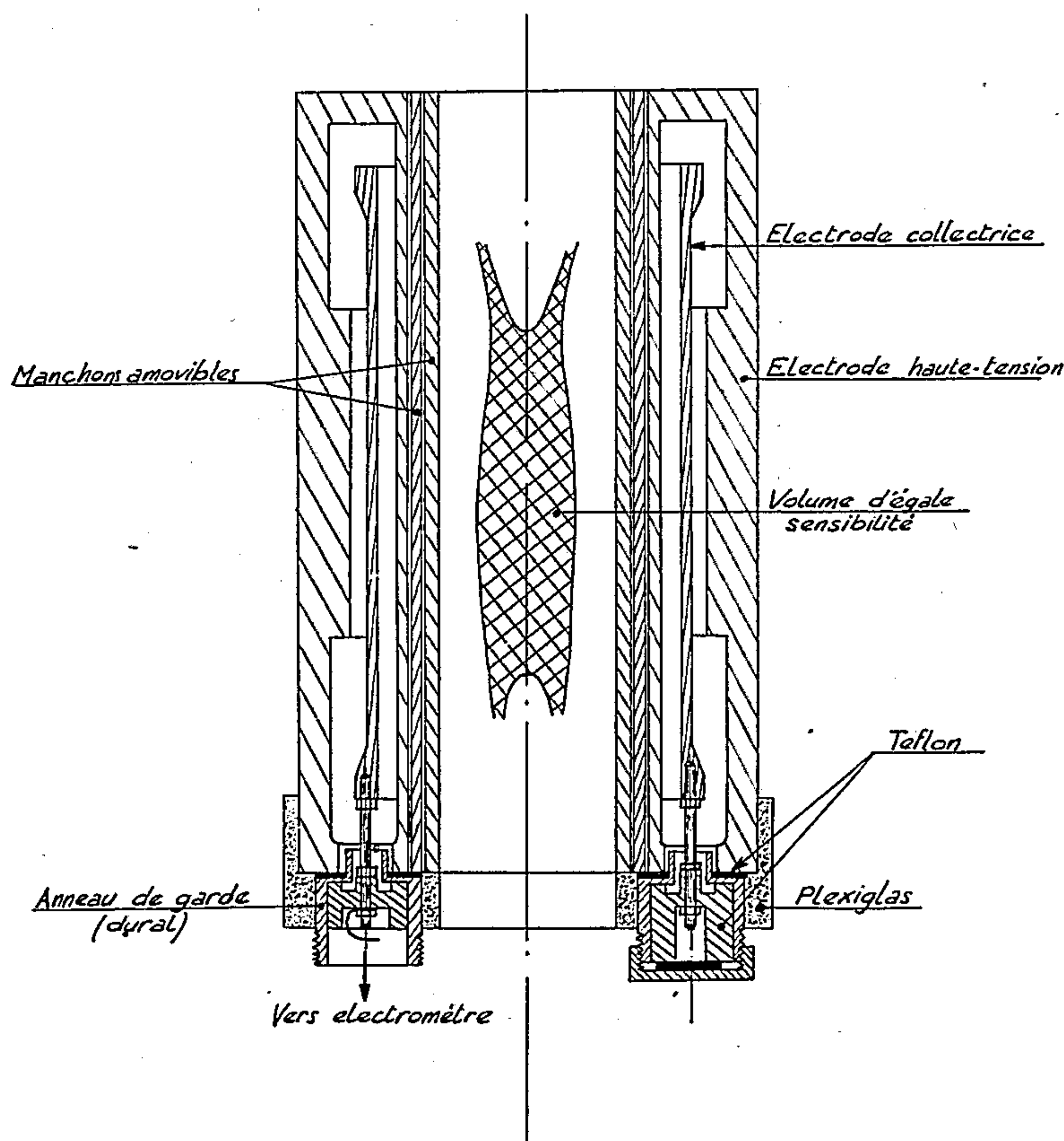


Fig. 2.

Conclusion. — Nous avons cherché à faire la synthèse entre deux types de chambres qui présentent chacune des avantages :

— la chambre air-équivalente, qui a l'avantage de donner une réponse en rœntgens indépendante de l'énergie des gammas;

— la chambre 4 π-γ qui a l'avantage d'avoir une haute efficacité.

Grâce à ses performances, l'appareil décrit permet d'abaisser le seuil de mesure d'une méthode classique, et éventuellement, de mesurer plus commodément le « facteur K » de radioéléments dont les solutions auront été mesurées au compteur 4 π.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Relaxation magnétique dans les liquides en présence d'un champ de haute fréquence.* Note (*) de M. **Ionel Solomon**, présentée par M. Francis Perrin.

A partir de mesure des temps de relaxation des protons de la formamide $HCONH_2$ en l'absence de champ H. F., H_1, on calcule la variation de T_2 avec l'intensité de H_1. L'accord avec les valeurs expérimentales obtenues par précession forcée transitoire et par échos de spins rotatoires est satisfaisant.

Des vérifications quantitatives des théories de la relaxation magnétique nucléaire dans les liquides ont été récemment rapportées ([1]) dans des systèmes physiques où il a été possible de mesurer indépendamment les paramètres intervenant dans le calcul des temps de relaxation T_1 et T_2. Toutefois, il a été montré ([2]), ([3]), dans des généralisations de ces théories,

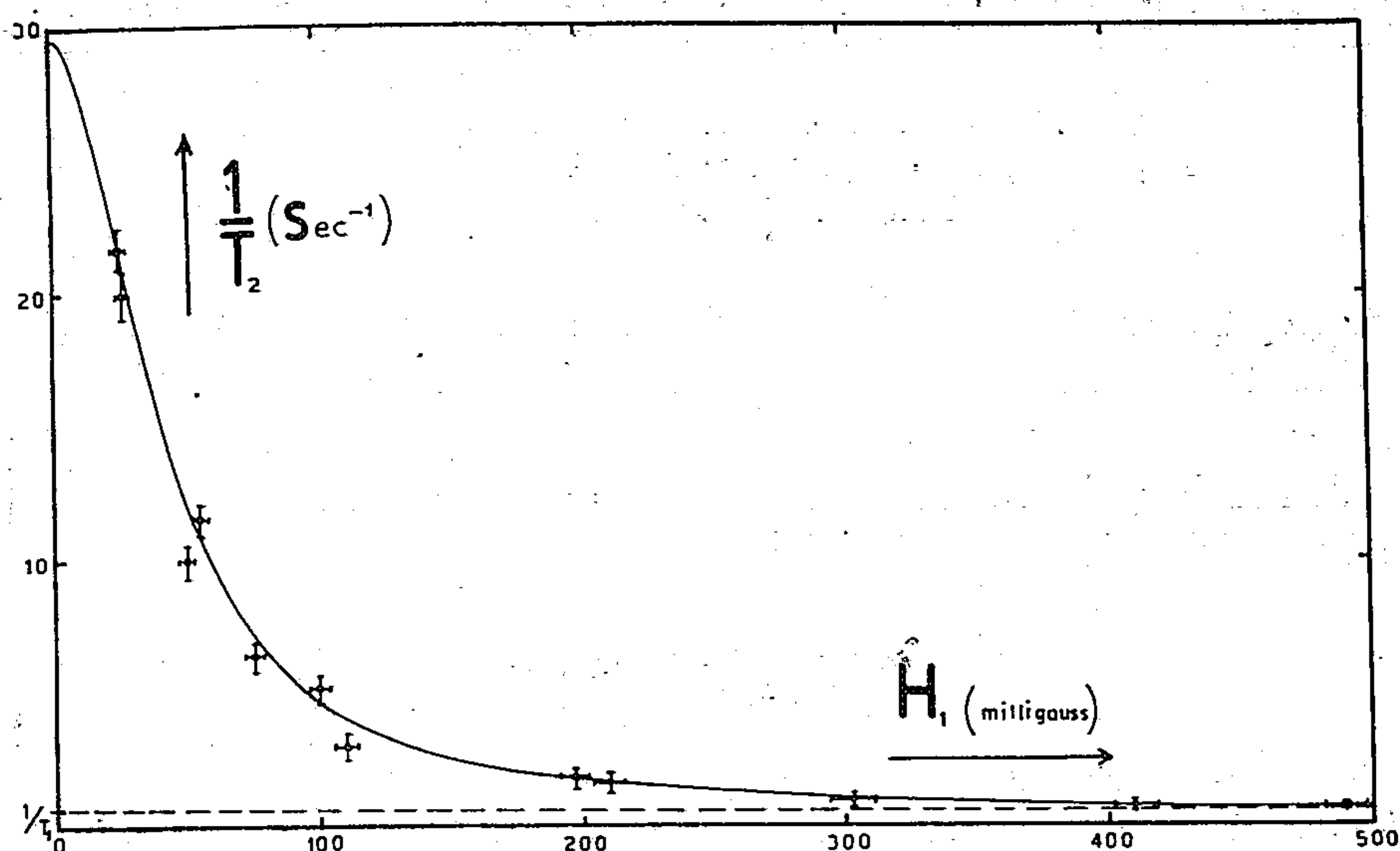


Fig. 1. — Temps de relaxation T_2 des protons de la formamide $HCONH_2$ en fonction du champ H. F., H_1. La courbe théorique a été tracée à partir des mesures effectuées avec $H_1 = 0$ (échos de spins).

que la relaxation d'un spin I peut être affectée par la présence d'un champ H. F., H_1 perpendiculaire au champ principal H_0 et tournant à la fréquence de Larmor ω_I des spins I dans le champ H_0. En particulier, les temps de relaxation T_2 le long de H_1 ($T_{2\,\mathrm{Long}}$) et perpendiculaire à H_1 ($T_{2\,\mathrm{Trans}}$) peuvent dépendre de la grandeur de H_1 et dans certains cas être différents. Dans les systèmes physiques de la référence ([1]) (Relaxation par interaction scalaire avec un autre spin) ces deux temps sont égaux, mais ils dépendent de H_1 :

$$T_{2\,\mathrm{Long}} = T_{2\,\mathrm{Trans}} = T_2(H_1).$$

Avec les notations de la référence ([1])

$$(1)\quad \frac{1}{T_2(H_1)} = DD + \frac{1}{3}J^2S(S+1)\left[\frac{\tau}{1+\omega_I^2\tau^2} + \frac{\tau}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau^2}\right] \quad \text{avec} \quad \omega_1 = \gamma_1 H_1;$$

Mesures en l'absence de champ H. F., H_1. — Les mesures ont été effectuées dans la formamide $HCONH_2$ où, comme dans la référence ([1]), un des mécanismes de relaxation des protons est l'interaction scalaire avec le spin de l'azote. Le fait que les trois protons ne sont pas équivalents a

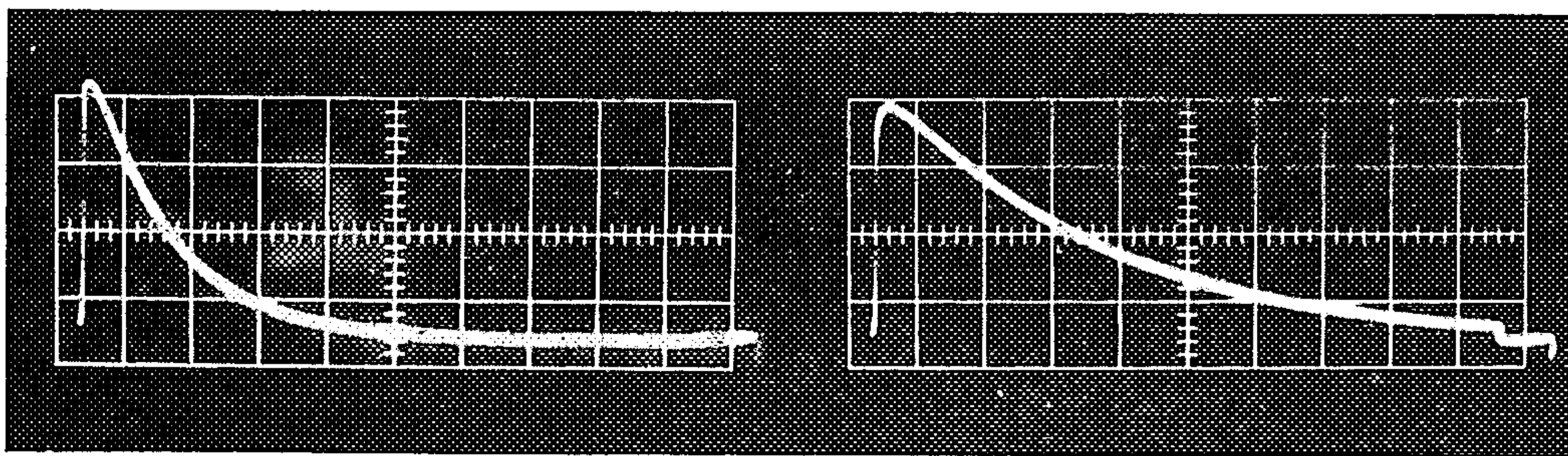


Fig. 2. — Signaux de précession forcée transitoire.
A gauche : $H_1 = 0{,}2$ gauss; *à droite* : $H_1 = 0{,}6$ gauss.
Longueur de la trace : 5 s.

pu être négligé en se plaçant à un champ suffisamment bas (2 000 gauss) pour que les déplacements chimiques soient inférieurs à l'interaction scalaire entre les protons, ce qui rend ces protons équivalents du point de vue de la relaxation. On mesure $(T_1)_{\text{protons}} = 2{,}06$ s et $(T_2)_{\text{protons}} = 35$ ms par la méthode des échos de spins ([4]) et

$$\left(\frac{1}{2}\Delta H\frac{1}{2}\right)_{\text{Azote}} = 0{,}57 \text{ gauss.}$$

On en déduit $\tau = 0{,}9$ ms, et $J/2\pi = 43$ Hz.

Influence d'un champ H. F., H_1. — En portant les valeurs ainsi mesurées dans la formule (1), on peut calculer la variation du temps de relaxation T_2 en fonction de l'intensité du champ H. F., H_1. La figure 1 montre un excellent accord avec l'expérience.

Les points expérimentaux ont été obtenus : *a.* par la méthode de précession forcée transitoire ([5]) qui donne $T_{2\,\text{Long}}$, ou bien, *b.* par la méthode des échos de spins rotatoires ([6]) dont on déduit $T_{2\,\text{Trans}}$.

La figure 2 illustre la forte dépendance de T_2 avec la grandeur de H_1.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) J. M. Winter, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1346.
(2) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1206.
(3) K. Tomita, *Progress of Theoretical Phys.*, 19, 1958, p. 541.
(4) H. Y. Carr et E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 630.
(5) I. Solomon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 92.
(6) I. Solomon, *Phys. Rev. Letters*, 2, 1959, p. 301.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Quelques expériences sur la forme des raies de résonance en réseau rigide.* Note (*), de MM. **Anatole Abragam** et **Jacques-Michel Winter**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons observé les signaux de résonance nucléaire des noyaux de ^{39}K et de ^{109}Ag dans des cristaux de FK et FAg. Les largeurs des raies sont beaucoup plus faibles que ce qu'on pourrait prévoir par le calcul du deuxième moment. Cet affinement provient des fréquents renversements des noyaux de fluor qui possèdent un moment 20 fois supérieur à ceux des noyaux de K et de Ag.

Introduction. — La forme des raies de résonance magnétique dans un réseau rigide a été étudiée théoriquement par Van Vleck [1]. Il a calculé le deuxième et le quatrième moment de la raie d'absorption.

Dans beaucoup de cas on observe une courbe d'allure gaussienne. Ce résultat est raisonnable si l'élargissement est produit par les champs locaux d'un grand nombre de spins orientés au hasard. Ce résultat est confirmé par l'étude du rapport M_4/M_2^2 qui dans ce cas, est voisin de 3. La distance entre points de pente maximum est $2\,(M_2)^{1/2}$. Il est possible de trouver d'importantes exceptions. Considérons un solide contenant deux sortes de spins l'un S possédant un moment très supérieur à l'autre I. Observons les spins I, leur largeur est due aux champs des spins S. A cause de la grandeur du moment des spins S il y a des fréquents renversements simultanés de ces spins. Ce processus diminue l'efficacité du champ local et l'on doit s'attendre à un important rétrécissement de la raie. Ce phénomène peut être rapproché de l'affinement par le mouvement observé dans les liquides.

Nous avons étudié deux exemples :

les résonances de ^{39}K et ^{109}Ag spins I dans des poudres de FK et FAg (^{19}F étant le spin S);

les rapports gyromagnétiques de ^{39}K et de ^{109}Ag sont très voisins et dans les deux cas $\gamma_S/\gamma_I \sim 20$, Van Vleck a calculé M_2 et M_4 dans ce cas ;

le hamiltonien comprend trois termes

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{IS} + \mathcal{H}_{SS},$$

$\mathcal{H}_{II}$ étant l'interaction dipôle-dipôle entre les spins I; $\mathcal{H}_{IS}$ l'interaction entre les spins I et S et $\mathcal{H}_{SS}$ l'interaction entre spins S.

Ces trois hamiltoniens étant tronqués de façon à commuter avec I_z et S_z [1]

$$M_2 = \frac{\mathrm{Tr}\,\{\mathcal{H},\, I_x\}^2}{\mathrm{Tr}\, I_x^2}.$$

Le terme le plus important de M_2 provient de $\mathcal{H}_{IS}$ il est proportionnel à $\gamma_S^2\,\gamma_I^2$. $\mathcal{H}_{SS}$ n'intervient pas car il commute avec I_x:

$$\mathcal{H}_{SS} \sim \sum_{j<k} B_{jk}\left(S_j^z S_k^z - \frac{1}{3}\vec{S}_j.\vec{S}_k\right).$$

Par contre, $\mathcal{H}_{SS}$ intervient dans le calcul de M_4 :

$$(\mathrm{Tr}\, I_x^2) M_4 = \mathrm{Tr}\{\mathcal{H}, \{\mathcal{H}, I_x\}\}^2.$$

Le terme principal est $\mathrm{Tr}\{\mathcal{H}_{SS}\{\mathcal{H}_{IS}, I_x\}\}^2$ il est proportionnel à $\gamma_S^6 \gamma_I^2$.

Le rapport M_4/M_2^2 est donc proportionnel à γ_S^2/γ_I^2 et c'est un grand nombre.

La courbe est mieux représentée par une courbe de Lorentz tronquée dont la demi-largeur à mi-hauteur δ est très inférieure à $2(M_2)^{1/2}$ elle vaut ([2])

$$\delta = (M_2)^{\frac{1}{2}} \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{M_2^2}{M_4}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Calculons M_2 dans les deux exemples choisis.

	^{39}K.	^{109}Ag.
$2(M_2)^{\frac{1}{2}}$ (gauss)...............	3,2	3,9

Les raies observées possèdent les demi-largeurs à mi-hauteur δ suivantes :

	^{39}K.	^{109}Ag.
δ (gauss)..............	$0,5 \pm 0,05$	$0,3 \pm 0,15$

L'imprécision sur ^{109}Ag est due à un mauvais rapport signal sur bruit provenant de la faible valeur du rapport gyromagnétique.

En fait, ces largeurs ont été mesurées dans les conditions optimales pour le niveau radiofréquence et pour la modulation, ceci peut élargir la raie par un facteur de l'ordre de 2.

Les raies sont donc appréciablement rétrécies. Calculons maintenant à l'aide des formules de Van Vleck le rapport M_4/M_2^2 dans les deux exemples on obtient

$$\frac{M_4}{M_2^2} = 57 \text{ (rappelons que les } \gamma_K \text{ et } \gamma_{Ag} \text{ sont très voisins).}$$

La formule (1) permet alors de calculer δ :

	^{109}Ag.	^{39}K.
δ (gauss)....................	0,24	0,20

résultat compatible avec les résultats expérimentaux.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

([1]) Van Vleck, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.

([2]) C. Kittel et Abrahams, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 238.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet des traitements thermiques sur les propriétés de frittés d'oxyde de béryllium de différentes densités, irradiés par des neutrons.* Note (*) de MM. **Jean Elston**, **Claude Géwiss** et **Claude Labbé**, présentée par M. Francis Perrin.

Des éprouvettes d'oxyde de béryllium fritté ont été soumises à une irradiation : flux rapide intégré 5.10^{19}n.cm^{-2}. Après cette irradiation, effectuée à une température de l'ordre de 100° C, la longueur des éprouvettes a augmenté d'autant plus que la densité des frittés est plus élevée. De plus, les caractéristiques mécaniques des frittés d'oxyde de béryllium peuvent être très affectées par l'irradiation.

Les propriétés physiques et les caractéristiques mécaniques des frittés d'oxyde de béryllium sont nettement affectées par les radiations émises dans un réacteur nucléaire. Les effets d'une irradiation effectuée à une température voisine de 100° C et correspondant à un flux intégré de neutrons thermiques de l'ordre de 1.10^{21} n.cm^{-2} pour un flux intégré de neutrons rapides d'environ 5.10^{19} n.cm^{-2} (neutrons d'énergie supérieure à 1 MeV) ont été étudiés. Des résultats présentés antérieurement ([1]) montrent, en particulier, l'influence d'une telle irradiation [appelée (I)] sur la conductibilité thermique, la résistance à la compression, le module d'élasticité. Un recuit de 4 h à 1400° C des éprouvettes irradiées permet au coefficient de conductibilité thermique et au module d'élasticité de reprendre leurs valeurs initiales.

L'irradiation (I) entraîne un accroissement relatif du paramètre cristallin c de $(3,1 \pm 0,2).10^{-3}$ environ, tandis que l'accroissement observé sur le paramètre a n'est que de l'ordre de $(0,36 \pm 0,06).10^{-3}$ ([1]). A partir de ces résultats, il est possible de calculer la dilatation théorique ΔL due à l'irradiation (I) d'une éprouvette de longueur L supposée isotrope et de densité théorique (3,025). Dans ces conditions, $\Delta L/L$ serait égale à $1,3.10^{-3}$.

Parallèlement à l'étude cristallographique, des mesures de longueur ont été effectuées sur des éprouvettes de 50 mm de long à 20° C, avant et après irradiation, avec une précision de $\pm 2\,\mu$. La valeur $1,3.10^{-3}$ de $\Delta L/L$ est effectivement trouvée après l'irradiation d'une éprouvette de densité 2,90. Dans le cas d'une éprouvette de densité 2,70 la même irradiation (I) entraîne une variation relative de longueur de $1,1.10^{-3}$; par contre, $\Delta L/L$ atteint la valeur inattendue de $2,5.10^{-3}$ pour la densité 3,00. Des différences d'orientation des cristallites de BeO dans les différentes éprouvettes ne semblent pas être la cause de ces divergences.

Si l'irradiation n'entraîne que le déplacement des ions hors de leur site naturel dans le réseau (effet Wigner), un traitement thermique convenable pourrait permettre de replacer les ions dans leur position normale.

Du reste, après un recuit de 4 h à 1400° C, les paramètres cristallins de

l'oxyde de béryllium irradié reprennent chacun leur valeur initiale (guérison 100 %).

On peut donc se proposer d'étudier l'effet de traitements thermiques analogues sur la longueur des éprouvettes irradiées; l'interprétation des premiers résultats est difficile dans l'état actuel de nos connaissances. En effet, de par sa méthode de fabrication, l'oxyde de béryllium fritté sous charge est susceptible, en dehors de toute irradiation, d'une évolution thermique complexe dont l'étude n'est pas terminée.

A cette évolution thermique en l'absence d'irradiation peut s'ajouter, dans le cas d'éprouvettes irradiées, l'action des gaz formés à partir du noyau ^9Be sous l'action des neutrons rapides.

Barnes [4] a montré par ailleurs que des éprouvettes de béryllium métallique irradiées gonflaient lors d'un traitement thermique vers 800-1000° C, sous l'influence de l'hélium produit par les réactions nucléaires.

Durant l'irradiation (I) les quantités de gaz formés dans l'oxyde de béryllium par la somme des réactions $(n, 2n)$ et (n, α) correspondent à $2,04.10^{-2}$ cm³ d'hélium (Cntp) et à $0,04.10^{-2}$ cm³ de tritium (Cntp) par gramme de BeO.

La disparition de chaque ion Be^{++} du réseau entraîne, d'autre part, la libération d'oxygène. La quantité d'oxygène libéré peut être même plus importante que celle correspondant stœchiométriquement aux ions Be^{++} consommés par les réactions nucléaires [5].

Puisque par traitement thermique à 1400° C les paramètres cristallins du BeO irradié reprennent leurs valeurs initiales, les gaz formés dans le fritté, s'ils ne s'évacuent pas, devront se trouver rassemblés en bulles dans les grains du fritté ou aux joints de grains, de même d'ailleurs que les gaz contenus, comme impuretés, dans l'éprouvette avant irradiation ou apparus par suite de réactions chimiques au cours du traitement thermique.

Ainsi Frisby, Caillat et Bisson [6] ont montré qu'un recuit à une température comprise entre 1000 et 1200° C provoquait dans ces frittés de BeO irradiés suivant (I) une précipitation des gaz sous forme de bulles rassemblées préférentiellement aux joints de grains. Il est possible de préciser que cette précipitation est apparente dans le cas d'une éprouvette de densité 2,88 soumise à l'irradiation (I); on ne l'observe pas sur une éprouvette irradiée de densité 2,60, après traitement thermique.

L'irradiation entraîne, d'autre part, une chute sensible des caractéristiques mécaniques de l'oxyde de béryllium fritté sous charge [1]. On constate, par exemple, que la résistance à la traction d'éprouvettes de densité comprise entre 2,60 et 2,70 s'abaisse jusqu'à 112 kg/cm² après l'irradiation (I) soit une chute d'environ 82 % de la charge de rupture moyenne déterminée sur des témoins non irradiés. Cette chute est de l'ordre de 94 % pour des éprouvettes de densité 2,84 à 2,88. La fragilité des éprouvettes irradiées semble diminuer après un recuit à 1400° C.

L'influence exacte d'un traitement thermique sur les caractéristiques mécaniques de l'oxyde de béryllium irradié ne pourra être précisée qu'après un plus grand nombre d'essais.

Enfin, des éprouvettes prélevées dans des briques d'oxyde de béryllium fritté sous charge ont été retrouvées sous forme de poudre après une irradiation effectuée à une température de l'ordre de 100° C et correspondant environ à un flux thermique intégré de 3.10^{21} n.cm^{-2} et à un flux rapide intégré de $2,5.10^{20}$ n.cm^{-2}.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) J. ELSTON et R. CAILLAT, Genève A/Conf. P/1159, 1958.

(2) R. CAILLAT et R. POINTUD, Genève A/Conf. P/345 et C. E. A. B. F. n° 694.802, 1955.

(3) J. R. GILBREATH et S. R. GAARDER, C. T. 3528 (20 mai 1946).

(4) J. B. RICH, G. B. REDDING et R. S. BARNES, *Journal matériaux nucléaires* 1, n° 1, avril 1959, p. 96-105.

(5) M. LAMBERT, *Thèse*, Paris, 1958.

(6) H. FRISBY, A. BISSON et R. CAILLAT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 672.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés thermodynamiques des cristaux mixtes d'halogénures d'argent.* Note (*) de M. **Henri Chateau**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans un Mémoire précédent ([1]), on a exposé une technique de détermination des propriétés thermodynamiques des cristaux mixtes d'halogénure d'argent ainsi que les résultats relatifs au système ClAg-BrAg. Dans la présente Note, on aborde l'étude du système BrAg-IAg.

Dans le domaine de températures étudié (25-70° C), BrAg et IAg n'ont pas le même système cristallin. Suivant les proportions des deux constituants, il se forme : *a.* des cristaux du type cubique faces centrées (c. f. c.) obtenus par introduction d'ions iodure dans le réseau c. f. c. du BrAg. La saturation à 70° C correspond à une teneur molaire en iodure de 39 % ; *b.* des cristaux hexagonaux (hex.) du type Wurtzite. L'iodure d'argent qui cristallise dans ce système accepte seulement 5 % de bromure à 70°. Par suite, le diagramme d'équilibre IAg-BrAg est du type lacunaire, A 70°, pour des teneurs moyennes en iodure comprises entre 39 et 95 %, il y a deux phases saturées en présence ([2]). On a étudié plus spécialement les cristaux cubiques qui constituent l'élément photosensible des émulsions photographiques.

Pour des cristaux homogènes, la relation entre la teneur en iodure (i) dans les cristaux c. f. c. et le paramètre cristallin a est linéaire jusqu'à saturation en iodure. A 25°, on a : $a\,(\text{Å}) = 5{,}7748 + 3{,}68.10^{-3}\,i$.

L'extrapolation de la maille a jusqu'à $i = 100$ conduit à une valeur de 6,143 Å. Tout se passe comme si les cristaux mixtes étaient formés à partir de BrAg et d'IAg du type c. f. c. d'arête de maille 6,143 Å.

Bridgman a montré que IAg prend cette structure lorsqu'on le soumet à une pression d'au moins 3 200 atm, la maille de cet iodure étant de 6,12 Å. En corrigeant cette valeur de l'effet de pression, on trouve que la maille à la pression ordinaire devrait être comprise entre 6,14 et 6,15 Å. On peut considérer que les cristaux mixtes de bromoiodure d'argent c. f. c. sont réellement une solution solide de IAg c. f. c. et de BrAg c. f. c., la maille cristalline suivant la loi de Vegard.

Les analyses chimiques et potentiométriques des solutions mixtes de bromure et d'iodure de potassium en équilibre avec les cristaux mixtes c.f.c. permettent de calculer le coefficient d'activité f_{BrAg} du BrAg dans la solution solide (*fig.* 1) et le produit $(f_{\text{BrAg}}/f_{\text{IAg}})\,(K_{\text{IAg c.f.c.}}/K_{\text{BrAg}})$ où $K_{\text{IAg c.f.c.}}$ et K_{BrAg} sont les produits de solubilité des corps purs. Le rapport $f_{\text{BrAg}}/f_{\text{IAg}}$ ne peut être déterminé en valeur absolue que si l'on connaît $K_{\text{IAg c.f.c.}}$.

D'après les résultats expérimentaux, la loi de variation du rapport ci-dessus est celle des solutions solides « strictement régulières ». Cette propriété remarquable, déjà observée pour les cristaux mixtes de chloro-

bromure d'argent ([1]), permet de calculer simultanément les valeurs de f_{IAg} (*fig.* 1) et du produit de solubilité $K_{IAg\,c.f.c.}$. Les solutions solides étant « strictement régulières », le rapport f_{BrAg}/f_{IAg} doit être égal à 1 lorsque les concentrations molaires des deux constituants sont égales. Une telle composition ne peut exister aux températures étudiées, mais on peut aisément extrapoler la fonction $(f_{BrAg}/f_{IAg})\,(K_{IAg\,c.f.c.}/K_{BrAg})$ puisqu'on connaît sa forme mathématique. En outre, l'extrapolation a lieu pour une composition relativement proche des cristaux saturés.

On calcule ainsi que le produit de solubilité de $IAg_{c.f.c.}$ est $1{,}53.10^{-16}$ à 25°, tandis que la valeur correspondante de IAg hex. est $0{,}83.10^{-16}$.

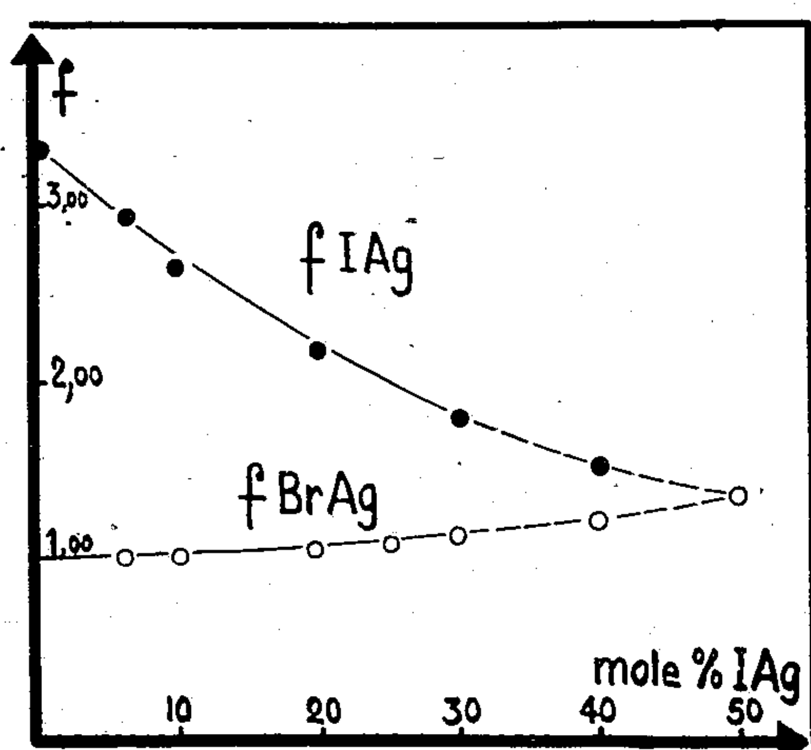


Fig. 1.

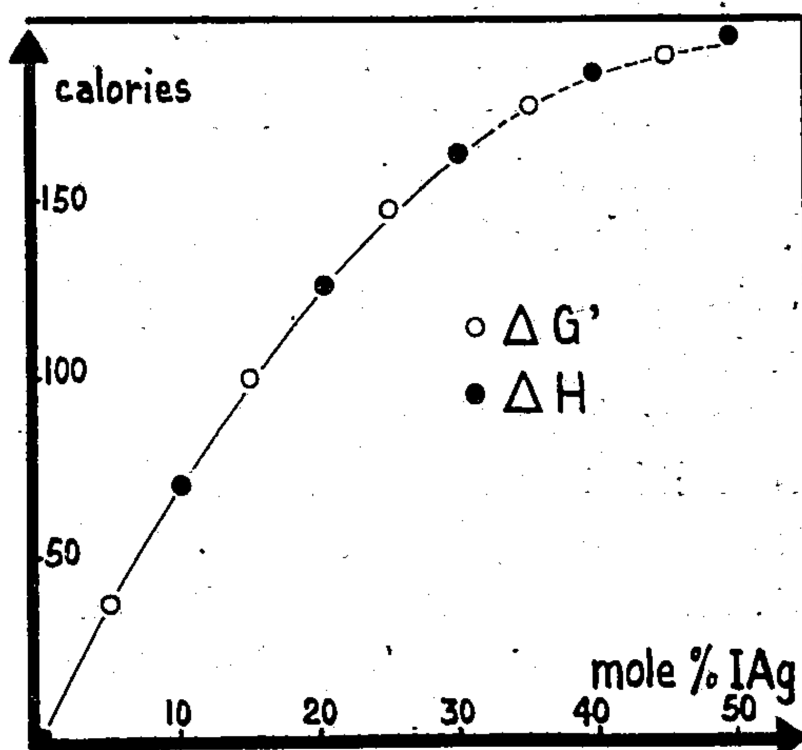


Fig. 2.

Chaleur de formation des cristaux de bromoiodure d'argent. — La connaissance de f_{BrAg} et f_{IAg} permet de calculer la variation d'enthalpie libre $\Delta G'$ du passage d'une solution qui serait idéale à la solution réelle. Comme nous l'avons signalé précédemment ([1]) pour les solutions régulières, $\Delta G'$ doit être égale à ΔH, enthalpie de formation des cristaux mixtes supposés formés à partir de BrAg et de IAg c. f. c. ΔH peut être aussi calculé directement en considérant les variations d'énergie de réseau existantes entre une solution qui serait idéale et la solution réelle. Le report simultané de $\Delta G'$ et de ΔH sur la figure 2, en fonction de la teneur en iodure confirme l'égalité $\Delta G' = \Delta H$. Les valeurs de ΔH, qui correspondent à une réaction endothermique, quoique supérieures à celles du système ClAg-BrAg sont encore très faibles ($< 0{,}2$ kcal).

Enthalpie libre. — L'enthalpie libre de formation ΔG de 1 mol-g de cristaux mixtes de bromoiodure d'argent contenant une fraction x d'iodure est la somme des trois enthalpies libres suivantes :

a. $x\,\Delta G_1$, enthalpie libre de transformation d'une fraction molaire x de IAg hex. en IAg c. f. c.;

b. ΔG_2, enthalpie libre de formation d'une solution solide idéale à partir de x mole de IAg c. f. c. et de $(1 - x)$ mole de BrAg;

c. ΔG_3, enthalpie libre du passage de la solution idéale à la solution réelle.

ΔG_1 correspondant à la transformation allotropique de 1 mole de IAg peut être calculée à partir des produits de solubilité des deux formes de IAg. A 25°, $\Delta G_1 = + 361$ cal, ce qui est en accord avec l'observation que IAg c.f c. n'est pas la forme stable à la pression atmosphérique. ΔG_2 est égale à $RT[x \operatorname{Log}_e x + (1-x)\operatorname{Log}_e(1-x)]$ et ΔG_3 identique à $\Delta G'$ explicité plus haut a pour valeur $RT[x \operatorname{Log}_e f_{IAg} + (1-x)\operatorname{Log}_e f_{BrAg}]$.

Les variations de ΔG présentent un maximum pour une teneur en iodure variant très légèrement avec la température, mais toujours comprise entre 19 et 21 %. Ce résultat explique que lors de la précipitation d'un mélange de bromure et d'iodure alcalin par NO_3Ag, on constate souvent la présence transitoire d'une phase c. f. c. contenant environ 20 % d'iodure [(3) à (5)].

Cette dernière phase a encore été observée dans la réaction à sec entre les deux halogénures d'argent pulvérulents (2). L'hypothèse contréversée de l'existence d'un composé défini Br_4IAg_5 (20 % d'iodure) ne semble pas justifiée.

Composition théorique des cristaux saturés en iodure. — Les principales propriétés thermodynamiques des cristaux mixtes de bromoiodure d'argent étant connues, il est possible de prévoir la composition des cristaux saturés c. f. c. si l'on connaît également les propriétés des cristaux mixtes riches en iodure du type hexagonal. La teneur en bromure de ces derniers étant toujours faible, on peut admettre, en première approximation, qu'ils possèdent des propriétés régulières.

Les valeurs de saturation ainsi calculées sont en très bon accord avec les valeurs déterminées expérimentalement (2) (*cf.* tableau). Cet accord constitue une vérification des résultats thermodynamiques.

Température (°C).	Teneur en iodure des cristaux saturés	
	calculée.	mesurée.
25	30,8	31,2
50	34,8	35,3
70	38,2	38,6

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(1) H. Chateau, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1950.

(2) H. Chateau, M. C. Moncet et J. Pouradier, *Intern. wiss. Phot. Köln*, 1956, p. 16, 20 et 23; *Sc. Ind. Phot.*, (2), 27, 1956, p. 402; (2), 28, 1957, p. 41 et 89.

(3) K. Monkemeyer, *Neues Jahrb. Mineral. Geol.*, 22, 1906, p. 1.

(4) C. R. Berry et S. J. Marino, *Phot. Sc. and Techn.*, (2), 2, 1955, p. 149.

(5) J. Pouradier et H. Raynaud, Communication personnelle.

(*Laboratoire de Recherches Kodak-Pathé.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet isotopique sur les énergies d'association de quelques alcools et phénols.* Note (*) de M. **Robert Cardinaud**, présentée par M. Paul Pascal.

Les énergies de la liaison hydrogène ont été calculées pour quelques alcools et phénols ordinaires et deutérés dans divers solvants selon une formule approchée présentant un bon accord avec l'expérience. Une corrélation entre l'effet isotopique sur cette énergie et la structure électronique des complexes d'association est signalée.

D'après Sokolov ([1]) le déplacement de la fréquence de vibration du groupement AH sous l'effet de la liaison hydrogène (A—H...B) est relié à l'énergie mise en jeu par la relation

$$-\frac{\Delta\nu}{\nu_0\,\varepsilon}=\frac{\rho}{\mathrm{D}}; \quad \text{(I)}$$

ε est l'énergie de la liaison hydrogène;
ρ s'exprime en fonction de paramètres ne dépendant en première approximation que de A et B;
D, énergie de dissociation de la liaison A—H;
$\Delta\nu$, déplacement de la fréquence dû à la liaison hydrogène;
ν_0, fréquence ν_{AH} du groupement AH libre.

Prigogine ([2]) avait déjà proposé une formule analogue

$$\varepsilon=\frac{\Delta\nu}{\nu_1+\nu_p}\,\mathrm{D} \quad \text{(II)}$$

qui présente un bon accord avec l'expérience ([3]) et dans laquelle :
ν_1 est la fréquence ν_{AH} du groupement AH libre;
ν_p est la fréquence ν_{AH} du groupement AH associé.

Après avoir mesuré les fréquences de vibration des groupements OH et OD libres et associés pour une série de sept systèmes (tableau I) nous avons calculé l'énergie de la liaison hydrogène correspondante en utilisant la relation (II), et comparé aux valeurs trouvées par la relation (I).

Dans les trois premiers systèmes, le soluté placé dans un solvant inerte s'associe avec lui-même en cycles et en chaînes. L'*o*-nitrophénol forme un cycle de chélation qui n'est pas brisé par l'introduction d'un accepteur de proton comme le dioxane. Par contre, dans un tel milieu le *p*-nitrophénol forme un complexe du type donneur-accepteur avec modification concomitante de l'énergie d'association ([7]).

Les valeurs de l'énergie de la liaison hydrogène diffèrent sensiblement selon une formule et l'autre, mais on observe que les composés deutérés ont une énergie d'association systématiquement plus faible que les composés homologues ordinaires et le rapport de ces énergies est le même dans les deux cas de formule.

Selon Davies ([3]) en remplaçant l'hydrogène par du deutérium dans le groupement fonctionnel on modifie : 1° la longueur de la liaison covalente OH et, par conséquent, le moment dipolaire de la liaison; 2° l'aptitude pour le

TABLEAU I.

Calcul des énergies d'association.

Substances et solvants.	$(\nu)_{OH}$ (cm^{-1}).	$(\Delta\nu)_{OH}$ (cm^{-1}).	$(\varepsilon)_{H}$ (*) (kcal/mol).	$(\varepsilon)_{H}$ (**) (kcal/mol).	$(\nu)_{OD}$ (cm^{-1}).	$(\Delta\nu)_{OD}$ (cm^{-1}).	$(\varepsilon)_{D}$ (*) (kcal/mol).	$(\varepsilon)_{D}$ (**) (kcal/mol)	$(\varepsilon)_{H}$ (*)/$(\varepsilon)_{D}$ (*)
Méthanol tétrachlorure de carbone.............	3 640 ± 1	300 ± 5	$4,8^{5} \pm 0,1$	$6,3^{4} \pm 0,1$	2 698 ± 1	204 ± 4	$4,4^{4} \pm 0,1$	$5,8^{2} \pm 0,1$	1,09 ± 0,04
Phénol tétrachlorure de carbone.............	3 611 ± 1	271 ± 5	4,4 ± 0,1	$5,7^{6} \pm 0,1$	2 668 ± 1	178 ± 4	3,9 ± 0,1	$5,1^{3} \pm 0,1$	1,13 ± 0,04
p-nitrophénol tétrachlorure de carbone.......	3 600 ± 1	324 ± 4	$5,3^{2} \pm 0,1$	$6,9^{2} \pm 0,1$	2 655 ± 1	209 ± 3	$4,6^{2} \pm 0,1$	$6,0^{6} \pm 0,1$	1,15 ± 0,04
o-nitrophénol tétrachlorure de carbone.......	3 600 (***)	360 ± 4	$5,9^{4} \pm 0,1$	$7,6^{9} \pm 0,1$	2 655 (***)	224 ± 3	$4,9^{6} \pm 0,1$	$6,4^{4} \pm 0,1$	1,20 ± 0,04
o-nitrophénol dioxane-tétrachlorure de carbone................	3 600 (***)	360 ± 4	$5,9^{4} \pm 0,1$	$7,6^{9} \pm 0,1$	2 655 (***)	224 ± 3	$4,9^{6} \pm 0,1$	$6,4^{4} \pm 0,1$	1,20 ± 0,04
p-nitrophénol dioxane-tétrachlorure de carbone................	3 600	355 ± 4	$5,8^{1} \pm 0,1$	$7,5^{9} \pm 0,1$	2 655	210 ± 3	$4,6^{5} \pm 0,1$	$6,1^{0} \pm 0,1$	1,25 ± 0,04
Méthanol benzène.......	3 614 ± 1	252 ± 5	$4,0^{7} \pm 0,1$	$5,5^{1} \pm 0,1$	2 670 ± 1	176 ± 5	$3,8^{1} \pm 0,1$	$5,0^{6} \pm 0,1$	1,06 ± 0,04
Propanol (****)..........	3 682	350	5,65	7,3	2 726	249	5,40	7,0	1,05

(*) Énergies calculées à l'aide de la formule de Prigogine en prenant pour D la valeur proposée : 113 kcal/mol. Si l'on adoptait pour D relatif à OD une valeur plus faible on accentuerait encore l'effet isotopique observé.

(**) Énergies calculées à partir de la formule de Sokolov. ρ/D étant pris égal à $1,3.10^{-2}$ $kcal^{-1}$.

(***) Tsuboï adopte pour $(\nu)_{OH}$ de l'*o*-nitrophénol la valeur correspondante du *p*-hydroxybenzoate de méthyle. Nous avons préféré la valeur correspondante du *p*-nitrophénol.

(****) Valeurs empruntées à J. R. QUINAN et S. E. WIBERLEY, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 1762.

proton à franchir la barrière de potentiel séparant deux minimums d'énergie. Cette dernière modification étant considérée comme prédominante, l'effet isotopique que nous observons se présente comme une mise en évidence de l'effet tunnel ([3]).

Nous avons exprimé l'effet isotopique pour les sept systèmes étudiés par le rapport des énergies d'association entre les dérivés deutérés et les dérivés ordinaires correspondants. La grandeur de cet effet varie très sensiblement selon la nature des composés et même selon la nature du solvant. Il paraît exister une corrélation entre l'effet isotopique et la structure électronique du support de l'hydroxyle, l'effet étant maximal pour les complexes d'association qu'il est possible d'écrire sous plusieurs formes canoniques englobant la liaison hydrogène.

Keussler et Rossny ([5]) relevant les déplacements des fréquences ultraviolettes et infrarouges dans une série de dérivés phénoliques étudient cette même corrélation. Antérieurement Tsuboï ([4]) avait noté que lorsque le phénol forme une liaison intermoléculaire avec le nitrobenzène, le déplacement de la bande d'absorption est seulement de 0,07 μ, ce qui montre que l'oxygène du groupe nitro lié à un noyau benzénique n'est pas un accepteur de proton très fort. Lorsqu'il s'agit de l'*o*-nitrophénol, au contraire, le déplacement est de 0,31 μ (ce que nous observons également).

D'après les résultats présentés, on trouve un effet isotopique important pour l'*o*-nitrophénol et un effet beaucoup plus faible pour des alcools saturés; le méthanol montre un effet plus faible dans le benzène que dans le tétrachlorure de carbone. D'après Reid et Connor ([6]) les complexes cycliques assurent une stabilité accrue par contribution d'une délocalisation d'électrons. Dans le benzène nous avons observé pour le méthanol une tendance à former plus de bimolécules non cycliques ([7]) et parallèlement nous trouvons une valeur de l'effet isotopique plus faible, ce qui semble confirmer l'hypothèse de Reid et Connor. Par contre, l'effet maximal observé pour le complexe *p*-nitrophénol-dioxane est plus difficile à expliquer.

Ces mesures de fréquences ont été faites avec un spectromètre Perkin Elmer 12 C équipé d'un prisme de fluorure de lithium. Chaque système est étudié à six concentrations différentes en moyenne, le taux de deutération étant d'environ 50 %; ceci permet d'évaluer la position relative du maximum des bandes d'association ν_{OH} et ν_{OD} avec une meilleure précision.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(1) H. D. SOKOLOV : *a. Zhum. Eksp. Teoret Fiz.*, 22, 1952, p. 315; *b. ibid.*, 23, 1952, p. 392; *c. ibid.*, 23, 1952, p. 404; *cf.* également S. DINER, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1021.

(2) I. PRIGOGINE, *Mem. Acad. Roy. Belg., Cl. Sc.*, 1943, fasc. 2.

(3) M. DAVIES : *a. Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 333; *b. Ann. Reports. Chem. Soc.*, 43, 1946, p. 4.

(4) M. TSUBOÏ, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 1952, p. 385.

(5) V. V. KEUSSLER et G. ROSMY, *Z. Elektrochem.*, 60, 1956, p. 136.

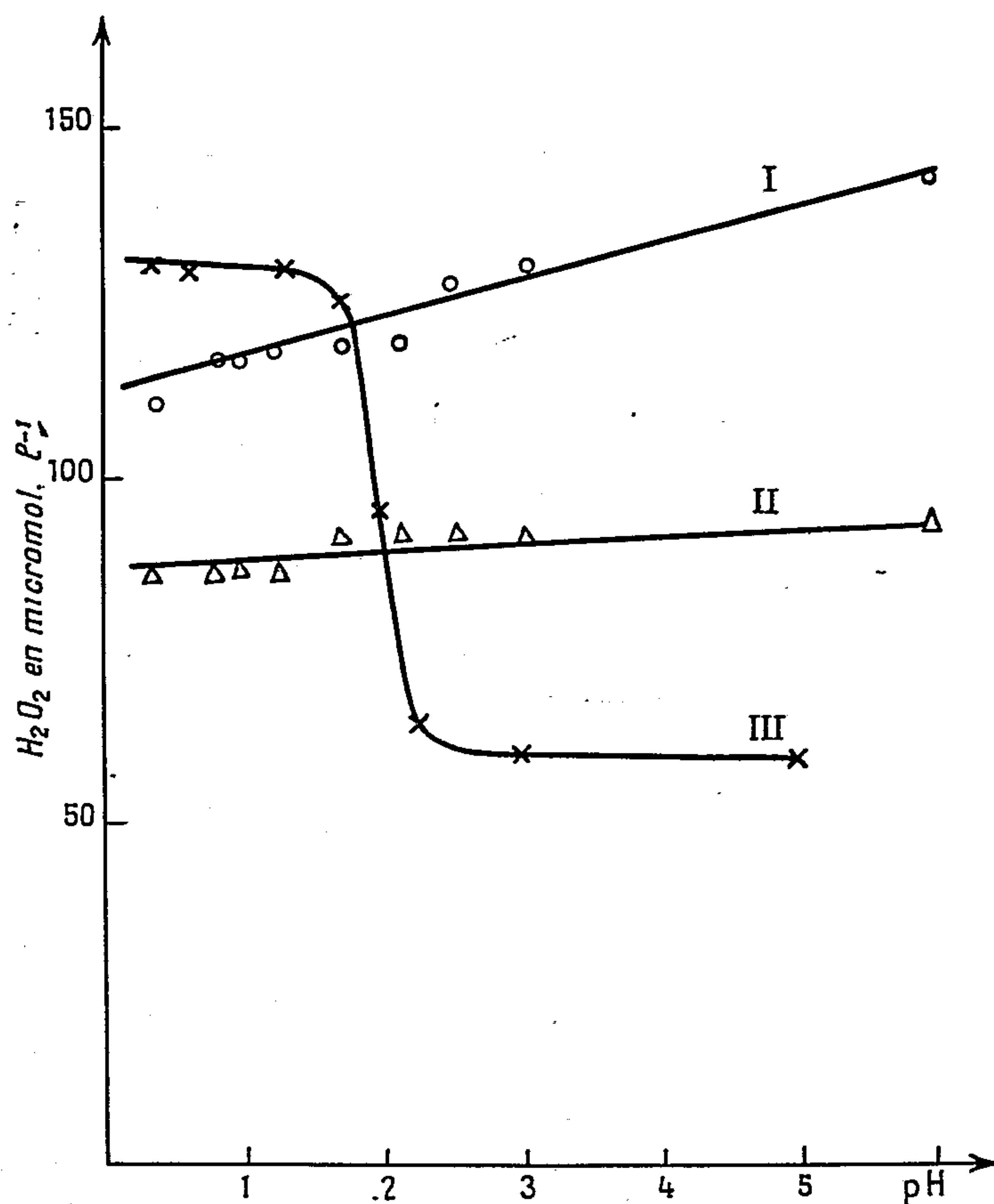
(6) C. REID et T. M. CONNOR, *Nature*, 180, 1957, p. 1192.

(7) R. CARDINAUD, *Thèse*, Paris, 1959.

(*Laboratoire de Chimie, École Centrale des Arts et Manufactures.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de pH sur la formation d'eau oxygénée dans l'eau soumise aux ultrasons.* Note (*) de MM. **Henri Gueguen** et **Marc Lefort**, présentée par M. Paul Pascal.

La formation d'eau oxygénée dans l'eau soumise aux ultrasons en présence d'oxygène et d'argon, a été observée par plusieurs auteurs ([1]). On a souvent rapproché les mécanismes de cette formation par ultrasons et par rayons ionisants. Haïssinsky et Prudhomme ([2]) ont insisté en



Formation d'H_2O_2 à divers pH.
I. Par ultrasons et argon;
II. Par ultrasons et oxygène;
III. Par rayons X.

particulier sur le fait que l'analogie était surtout nette avec l'action des rayons à grande densité d'ionisation (rayons α du polonium par exemple). Les résultats obtenus par H. Gueguen sur des solutions de différents pH soumises à l'action des ultrasons sous oxygène et sous argon, montrent essentiellement que le radical peroxyde HO_2 considéré comme l'intermédiaire principal dans la formation d'eau oxygénée par les rayons X

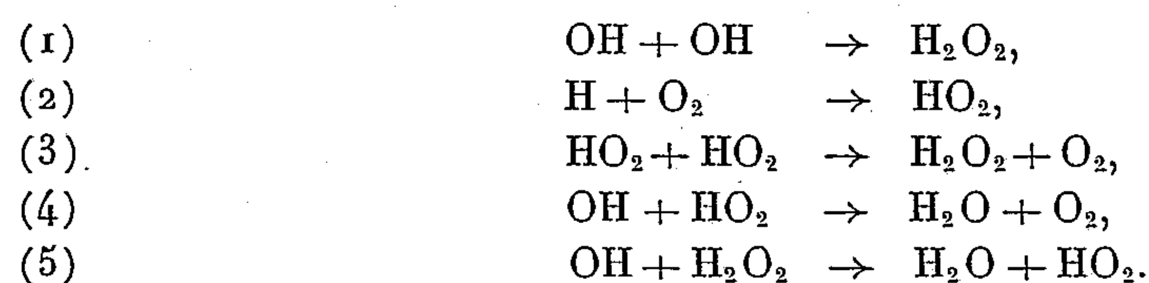
ou γ en présence d'air, n'a pratiquement aucun rôle dans la production de H_2O_2 par les ultrasons.

Nous avons soumis à l'action des ultrasons des solutions de pH variant entre 0,3 et 6 constituées essentiellement d'eau pure bidistillée et d'acide sulfurique, sous atmosphère d'argon ou d'oxygène. La figure 1 indique les résultats obtenus en micromolécules par litre pour une durée de traitement de 30 mn dans des conditions toutes strictement identiques. Les détails expérimentaux de l'ultrasonation ont été donnés ([3]) et des résultats plus complets seront publiés par H. Gueguen. On peut cependant remarquer que :

1° nous trouvons un rendement plus important sous argon que sous oxygène;

2° Ce rendement ne baisse en aucun cas lorsque le pH dépasse 2, mais augmente même très légèrement pour l'eau pure soumise à l'argon. Ces résultats sont en accord qualitatif avec les observations d'auteurs précédents ([4]) selon lesquelles le rendement sous oxygène est le même dans l'acide sulfurique N et dans l'eau. Ils sont en contradiction complète avec l'effet du pH sur l'eau irradiée en présence d'oxygène aux rayons X et γ qui est figuré par la courbe III de la figure.

Dans ce dernier cas, on suppose que les radicaux OH et atomes H formés sur l'eau à la suite des ionisations ou excitations réagissent selon



(1) $OH + OH \rightarrow H_2O_2,$

(2) $H + O_2 \rightarrow HO_2,$

(3) $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2,$

(4) $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2,$

(5) $OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2.$

La production finale de H_2O_2 correspond aux proportions de ces diverses réactions, mais l'absence d'oxygène qui arrête la réaction (2) et, par suite, (3) annule pratiquement la formation d'H_2O_2. D'autre part, Bonet Maury et Lefort (5) ont montré que le rendement initial en H_2O_2 tombait de plus de moitié lorsque le pH passait de 2 à 4. Cet effet a été attribué à la dissociation de HO_2 en H^+ et O_2^- ([6]). En effet, la valeur de pK pour la dissociation de HO_2 en $H^+ + O_2^-$ semble actuellement assez bien établie à 2,5. A. Koulkès a confirmé ces résultats ([7]) et montré que la réaction (3) n'est probablement plus possible lorsque HO_2 est entièrement dissocié en O_2^- en raison de la répulsion électrostatique ([8]). L'absence d'un tel effet, ajouté à l'observation d'H_2O_2 même avec argon semble indiquer très nettement que le radical HO_2 n'a pas un rôle fondamental — s'il est toutefois formé — dans la production d'eau oxygénée par les ultrasons. Il faudrait alors attribuer celle-ci à un mécanisme radicalaire analogue à celui des rayons α à condition d'admettre que les radicaux OH sont en densité aussi grande au voisinage des bulles que le long des trajectoires α.

Il peut se faire aussi que la dissociation de la vapeur d'eau dans le

champ électrique de la bulle de cavitation conduise à l'oxygène atomique et que la formation ultérieure de H_2O_2 soit due à un processus très différent même de celui des rayons α, les phénomènes initiaux ayant lieu dans la phase gazeuse.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(1) LOISELEUR, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 876; O. LINDSTROM, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 27, 1953, p. 654; R. O. PRUDHOMME, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957. 332,

(2) M. HAÏSSINSKY et R. O. PRUDHOMME, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 925.

(3) H. GUEGUEN, *Bull. Soc. Chim.*, 2, 1959, p. 302.

(4) M. HAÏSSINSKY et A. MANGEOT, *Nuovo Cimento*, 10, n° 4, 1956, p. 1086

(5) *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 179.

(6) M. LEFORT, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 789.

(7) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1865.

(8) M. HAÏSSINSKY, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 542.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de faibles concentrations en vapeur d'eau dans l'air et le gaz carbonique sur l'inflammabilité du magnésium dans ces milieux.* Note (*) de MM. **Raymond Darras**, **Pierre Baque** et **Daniel Leclercq**, présentée par M. Georges Chaudron.

La détermination des températures de début de combustion vive du magnésium et certains de ses alliages a été reprise systématiquement dans l'air et le gaz carbonique. Dans le gaz carbonique, l'abaissement de la température d'inflammation atteint déjà 130 à 140° C, pour des concentrations en vapeur d'eau très faibles.

Il est connu que le magnésium entre en combustion vive dans l'air à une température légèrement inférieure à son point de fusion ([1]), ([2]), ([3]). La combustion vive apparaît d'ailleurs après une durée de chauffage isotherme d'autant plus longue que la température est moins élevée, en raison de l'autochauffage du métal provoqué par la chaleur d'oxydation; ainsi, si le phénomène est pratiquement instantané à 645° dans l'air très sec, il ne se produit qu'après plus de 1 h à 585°, temps au bout duquel la couche d'oxyde formée est devenue assez épaisse pour calorifuger efficacement le métal sous-jacent. En outre, la combustion vive n'apparaît plus au-dessous d'une certaine température de maintien isotherme, même après un temps très long.

Cependant, la combustion vive du magnésium dans le gaz carbonique semble avoir été peu étudiée; il est généralement admis que la température d'inflammation est alors nettement plus élevée que dans l'air : supérieure à 800°.

Nous avons repris systématiquement ces déterminations sur quatre matériaux définis ci-après par le pourcentage en poids d'éléments d'addition : magnésium pur commercial, alliage Mg-Zr à 0,7 % Zr, alliage Mg-Zr-Zn à 0,7 % Zr et 0,9 % Zn, et magnésium « inoxydable » (Al, 0,8 %; Ca, 0,9 %; Be, 0,02 %), dans diverses atmosphères : air et CO_2 secs ou « humides » sous pression atmosphérique et CO_2 sec ou « légèrement humide » sous pression de 15 atm.

Les essais sous pression atmosphérique sont effectués dans un tube en quartz transparent chauffé par un four électrique et contenant une nacelle en porcelaine dans laquelle est disposé l'échantillon métallique : plaquette parallélépipédique de dimensions suivantes : 20 × 15 × 2 mm, traitée au nital (10 % d'acide nitrique dans l'alcool éthylique).

Les essais sous pression élevée sont réalisés dans un autoclave spécial en acier inoxydable dans lequel est situé un petit four électrique contenant un creuset en porcelaine ou en silice supportant l'échantillon. Dans les deux cas, un thermocouple en chromel-alumel disposé dans un trou percé dans l'échantillon permet d'enregistrer sa propre température; un autre couple enregistre la température du four.

L'air décarbonaté sur chaux sodée ou le gaz carbonique « humides » sous pression atmosphérique sont saturés d'eau à 25° C par barbotage. Le gaz carbonique sous pression est desséché ou non sur perchlorate de magnésium et sa teneur en eau est mesurée au moyen d'un hygromètre électrolytique Beckman sensible jusque 0,0002 % en poids.

Le tableau ci-après rassemble les résultats obtenus, T_C représentant la température de « combustion vive instantanée » et T_{cm} la température minimale à laquelle peut se produire une « combustion vive retardée » ([4]), pour un « retard » de 4 h au plus; ces températures ont été obtenues en faisant la moyenne de trois déterminations dans chaque cas.

Températures d'inflammation du magnésium et certains de ses alliages.

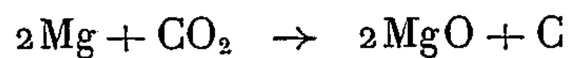
Métal ou alliage.	Air sec (H_2O : 80.10^{-6} en poids). $p = 1$ atm.		Air « humide » saturé d'eau à 25° C, soit 1,8 % en poids. $p = 1$ atm.		CO_2 sec (H_2O : 80.10^{-6} en poids). $p = 1$ atm.	CO_2 « humide » saturé d'eau à 25° C, soit 1,2 % en poids. $p = 1$ atm.	CO_2 sec (H_2O : 80 à 160.10^{-6} en poids). $p = 15$ atm.		CO_2 « légèrement humide » (H_2O : 8.10^{-4} en poids). $p = 15$ atm.	
T_C ou T_{cm} (°C).	T_C (±5°).	T_{cm} (±5°).	T_C (±5°).	T_{cm} (±5°).	T_C (±10°).	T_C (±10°).	T_C (±10°).	T_{cm} (±10°).	T_C (±10°).	T_{cm} (±10°).
Magnésium	645	615	610	585	880	650	920	790	780	650
Mg—Zr	645	620	615	595	890	660	940	800	800	660
Mg—Zr—Zn ...	640	610	600	580	870	680	920	790	780	650
Magnésium « inoxydable ».	650	630	625	610	880	670	945	810	800	660

Ces résultats confirment sensiblement les précédents en ce qui concerne l'inflammabilité dans l'air; on constate cependant déjà une légère influence de l'humidité.

Cette influence est manifeste dans le cas du gaz carbonique : l'abaissement jusque 80.10^{-6} de la teneur en humidité (variant légèrement au cours de l'essai sous pression, en raison du dégazage de l'appareil), qui est de l'ordre de 1 000 à $2\,000.10^{-6}$ en poids dans le gaz commercial, élève les températures d'inflammation de 130 à 140° C. Cette différence sensiblement constante est d'ailleurs remarquable pour tous les matériaux considérés.

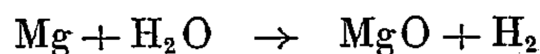
L'effet de la vapeur d'eau pourrait s'interpréter par l'accroissement de la vitesse d'oxydation du métal, due à l'augmentation du nombre de lacunes dans l'oxyde qui le recouvre, comme l'ont suggéré Gregg et Jepson ([5]) : l'introduction de deux ions OH^- dans le réseau de la magnésie doit être compensée par une lacune Mg^{++}, ce qui accentue la vitesse de diffusion des ions métalliques à travers l'oxyde. Effectivement, dans le cas de l'air, où le magnésium reste solide jusque son inflammation, les phénomènes de diffusion ioniques conservent certainement une importance relative appréciable, encore que l'oxyde soit notablement poreux et fissuré ([6]); aussi, la sublimation, et tout facteur influant sur sa vitesse,

doivent déjà être considérés. *A fortiori* dans le cas du gaz carbonique, puisque le magnésium est passé à l'état liquide, et que la couche oxydée formée selon la réaction :



$$2Mg + CO_2 \rightarrow 2MgO + C$$

reste normalement beaucoup plus adhérente et protectrice que dans l'air ([4]), ([7]). L'inflammation ne peut alors apparaître que lorsque la pression de vaporisation du magnésium est suffisante pour rompre cette couche protectrice : même si elle prend naissance localement en phase vapeur, elle s'étend très rapidement à l'ensemble du métal. Or l'hydrogène qui se forme suivant la réaction :



$$Mg + H_2O \rightarrow MgO + H_2$$

doit favoriser une vaporisation prématurée du magnésium et accroître sa vitesse.

Quoi qu'il en soit, l'influence de traces d'humidité présentes dans le gaz carbonique sur la température d'inflammation du magnésium dans ce gaz est ainsi nettement mise en évidence; l'étude est actuellement poursuivie pour des concentrations en vapeur d'eau, soit encore plus faibles (inférieures à 80.10^{-6}), soit comprises entre 80.10^{-6} et 2.10^{-3} par exemple.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

([1]) W. M. FASSEL, L. B. GULBRANSEN, J. R. LEWIS et J. H. HAMILTON, *J. Metals*, juillet 1951, p. 522-528.

([2]) A. P. BELIAEV, *Zh. Prikl. Khimii S. S. S. R.*, 30, 1957, p. 1397-1400.

([3]) R. CAILLAT et R. DARRAS, A.-Conf.-15 P. 1146, mai 1958.

([4]) R. DARRAS, P. BAQUE et D. LECLERCQ, *Inflammabilité du magnésium et de l'uranium chauffés dans divers milieux gazeux. IIIe Colloque de Métallurgie*, C. E. N. Saclay, 29-30 juin, 1er juillet 1959 (sous presse).

([5]) S. J. GREGG et W. B. JEPSON, *J. Inst. Metals*, 87, 1959, p. 187.

([6]) M. L. BOUSSION, L. GRALL et R. CAILLAT, *Revue de Métallurgie*, 54, n° 3, 1957, p. 185-188.

([7]) M. L. BOUSSION, R. DARRAS et D. LECLERCQ, *Revue de Métallurgie*, 56, n° 1, 1959, p. 61-64.

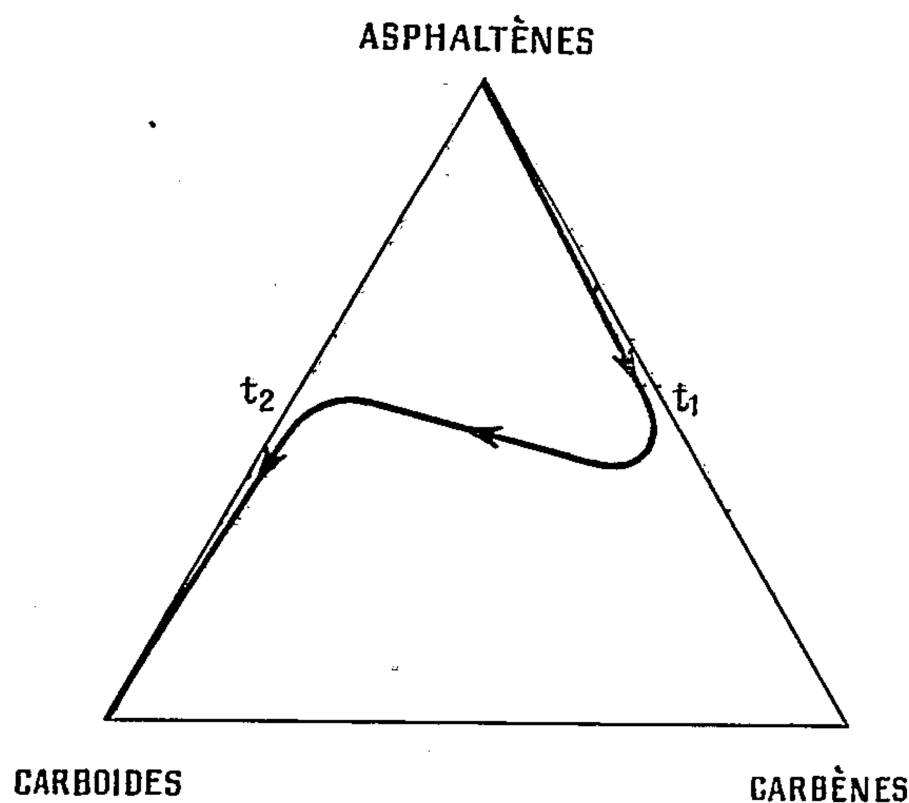
(*Service de Chimie des Solides, Département de Métallurgie, Commissariat à l'Énergie atomique.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'évolution des asphaltènes.* Note (*) de MM. S. N. **Bhattacharya** et **Marcel Louis**, présentée par M. Louis Hackspill.

Chauffés à 100° les asphaltènes se transforment d'abord en carbènes, puis en carboïdes. Les carbènes sont un état intermédiaire instable.

Au cours de recherches sur l'évolution des pétroles bruts, nous avons été amenés à étudier la transformation des asphaltènes à des températures relativement peu élevées.

Si l'on place dans une étuve à 100° des asphaltènes séparés d'un pétrole brut, on observe en fonction de la durée de chauffage, les transformations suivantes : jusqu'à un temps t_1, une partie des asphaltènes est transformée en carbènes. De t_1 jusqu'à t_2, apparaissent des carboïdes avant que tous les asphaltènes ne soient évolués, la quantité de ces derniers non



Courbe schématique d'évolution d'asphaltènes en fonction du temps de chauffage à 100° C.

transformés demeurant sensiblement constante. A partir du temps t_2, tous les carbènes sont changés et les asphaltènes restants semblent évoluer directement en carboïdes.

Les temps t_1 et t_2 varient dans de grandes limites et dépendent de la nature ou de l'origine de l'huile à partir de laquelle les asphaltènes ont été obtenus.

Au cours de l'évolution, la composition élémentaire des asphaltènes

change comme le montre le tableau suivant :

		C.	H.	S.	O + N.	C/H.
N° 3 134	Asphaltènes initiaux	82,80	8,35	4,51	4,34	9,91
	» restant après 192 h...	78,20	8,32	5,98	7,50	9,39
	Carbènes formés après 192 h....	64,80	7,27	6,91	21,02	8,91
N° 4 663	Asphaltènes initiaux	86,35	7,80	1,82	4,03	11,07
	» restant après 1 900 h.	83,90	7,39	1,62	7,09	11,5
	Carboïdes formés après 1 900 h...	80,87	6,85	–	~10	11,8

La teneur en oxygène augmente au fur et à mesure de l'évolution, mais aussi la structure se transforme. Le spectre ultraviolet indique pour les asphaltènes initiaux :

n° 3134 des bandes à 310, 320, 335 et 355 mμ;

n° 4663 des bandes à 322, 336, 350, 364 et 375 mμ.

Avec les asphaltènes non transformés aux temps indiqués dans le tableau précédent, les bandes ont disparu et le spectre est formé d'une courbe ayant un maximum à 335 mμ pour les deux échantillons.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(Département géochimie de l'Institut français du Pétrole, Rueil.)

PHYSIQUE DES SURFACES. — *Sur l'électro-osmose à l'interface verre-solutions d'agents tensio-actifs cationiques.* Note de Mme **Lisbeth Ter Minassian-Saraga**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La mobilité électro-osmotique à l'interface entre une paroi en verre de Bagneaux et une solution contenant un agent tensio-actif (bromure de triméthyl-lauryl-ammonium) et additionnée d'un sel (bromure d'ammonium) est nulle lorsque les concentrations des solutés sont respectivement égales à 4.10^{-3} M et 8.10^{-4} M.

Les recherches relatives aux phénomènes électrocinétiques (étude de l'électro-osmose par exemple) [1], [2], effectuées pour le système eau-verre ont montré que la surface du verre se charge négativement.

Pour les systèmes verre-solutions d'électrolytes, on observe en général une variation de la charge superficielle avec la concentration du soluté [2]. Dans certains cas la charge superficielle du solide peut diminuer, s'annuler et changer de signe [2].

Nous étudions le système verre de Bagneaux-solutions aqueuses de mélanges de deux électrolytes forts : le bromure de triméthyl-lauryl-ammonium désigné par $C_{12}Br$ (constituant 1, agent tensioactif) et le bromure d'ammonium (constituant 2). Soient c_1 et c_2 les concentrations respectives des constituants et $q = c_1/c_2$ leur rapport. Dans la présente étude le coefficient q garde une valeur constante.

Le but de ces mesures est de déterminer la composition de la solution en présence de laquelle une plaque de verre de Bagneaux présente une charge superficielle nulle. L'étude des mobilités électro-osmotiques des solutions, en fonction de leurs concentrations, permet d'obtenir ce résultat, ces mobilités variant avec la densité électrique superficielle du solide [3].

Nous effectuons cette étude à l'aide de l'appareil de microélectrophorèse à cellule fermée de Mme Baruch [4] et d'une suspension de particules de quartz dont le diamètre est inférieur à 1 μ (suspension « fractionnée » grossièrement par sédimentation [5]).

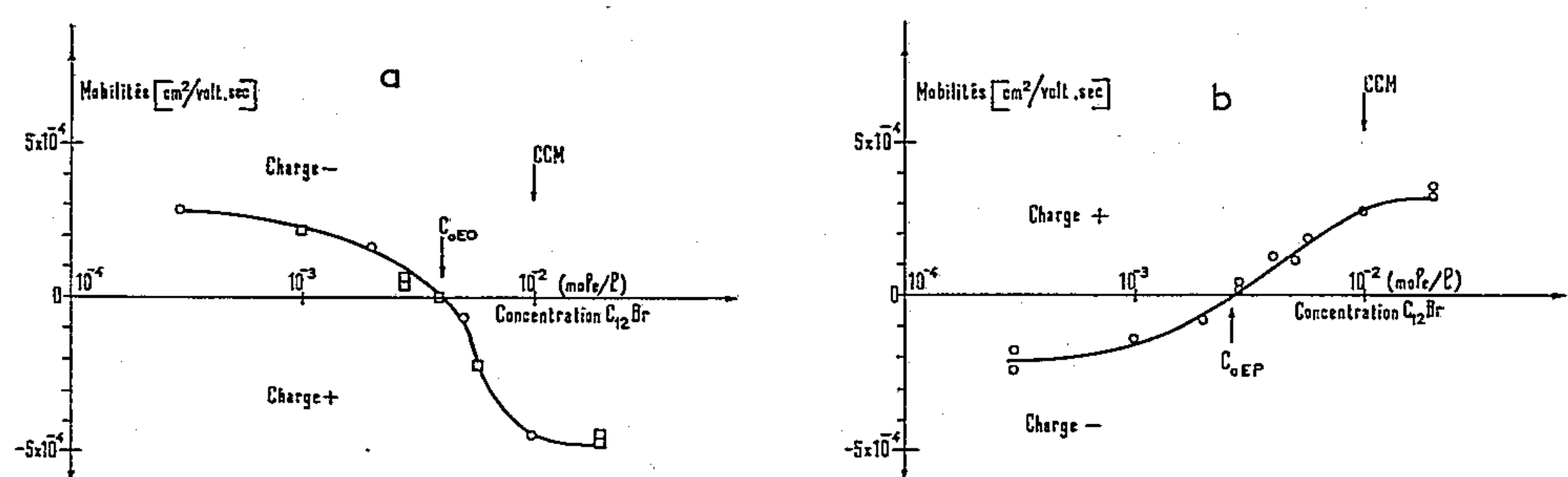
La cellule qui contient la suspension est en verre de Bagneaux. Elle a un canal rectangulaire d'une profondeur inférieure à 0,2 mm à l'intérieur duquel on établit un champ électrique. Deux sondes en platine placées aux extrémités du canal permettent de mesurer ce champ. Avant utilisation, la cellule est nettoyée au mélange sulfochromique et rincée longuement à l'eau du robinet puis à l'eau distillée.

Pour une suspension et un champ donnés, on suit au microscope (observation en fond noir) les trajectoires des particules de quartz à diverses profondeurs du canal. On établit ainsi la loi expérimentale de distribution des vitesses dans ce canal. Par une méthode classique, on peut calculer à partir de la loi de distribution, d'une part la vitesse électrophorétique des grains de quartz et, d'autre part, la vitesse électro-osmotique du liquide au voisinage de la paroi en verre de la cellule.

Nous faisons deux séries d'expériences. Nous désignons la première série par : « concentrations décroissantes »; dans la suite des expériences successives de cette série, nous diminuons la concentration des corps dissous dans le milieu liquide et nous nettoyons la cellule entre deux expériences. Lors de la seconde série de mesures, que nous désignons par « concentrations croissantes », nous augmentons la concentration des corps dissous dans le milieu liquide, *sans* nettoyer la cellule entre deux expériences successives. Cependant *avant* chaque expérience de la seconde série, lorsque nous utilisons une solution diluée nous rinçons longuement la cellule à l'aide de la solution à étudier (pendant 1 ou 2 h selon le cas) afin d'éviter que l'adsorption de $C_{12}Br$ sur les parois de la cellule n'appauvrisse considérablement le milieu liquide de la suspension.

Afin de limiter l'appauvrissement de la solution par adsorption de $C_{12}Br$ sur les grains de quartz de la suspension, nous utilisons des suspensions pauvres en particules solides. Enfin, dans l'ensemble de la présente étude, la teneur en grains de quartz de la suspension est pratiquement constante.

Nous représentons ci-dessous les variations des mobilités électro-osmotiques (*fig.* 1*a*) et des mobilités électrophorétiques (*fig.* 1*b*) calculées (égales aux vitesses respectives ramenées à un champ électrique appliqué de 1 V/cm), en fonction de la concentration de $C_{12}Br$. La concentration du bromure d'ammonium est dans tous les cas cinq fois plus faible que celle du $C_{12}Br$.



a. Verre de Bagneaux. Variation de la mobilité électro-osmotique avec la concentration du $C_{12}Br$; 22-23° C; $q = 5$; ⊙, concentrations croissantes; ⊡, concentrations décroissantes.

b. Suspension de quartz. Variation de la mobilité électrophorétique avec la concentration du $C_{12}Br$; 22-23° C; $q = 5$.

Les résultats illustrés par la figure 1*a* indiquent que les deux modes opératoires (« concentrations croissantes » ou « concentrations décroissantes ») conduisent à des mobilités très comparables. On voit sur la même figure que la concentration c_{0EO} de $C_{12}Br$ pour laquelle la mobilité *électro-osmotique* du liquide par rapport au verre s'annule est de 4.10^{-3} M; la concentration du bromure d'ammonium est alors égale à 8.10^{-4} M. Sur la figure 1*b* on voit que la concentration c_{0EP} de $C_{12}Br$ pour laquelle la mobilité électrophorétique des grains de quartz est nulle est égale

à $2,7.10^{-3}$ M; la concentration du bromure d'ammonium est alors égale à $5,4.10^{-4}$ M. Donc la concentration de mobilité électrophorétique nulle c_{0EP} pour les grains de quartz est différente de celle (c_{0EO}) pour laquelle la mobilité électro-osmotique au voisinage de la plaque de verre est nulle. Ceci n'est pas étonnant étant donné la nature différente des surfaces du verre et du quartz. Enfin, la valeur que nous trouvons pour c_{0EP} diffère de celle ($c_{0EP} = 3,7.10^{-3}$ M) trouvée par Mme Baruch (6) pour la surface du quartz en présence de solutions de $C_{12}Br$ qui *ne contenaient pas* du bromure d'ammonium.

Nous indiquons sur les deux figures les signes des charges superficielles des solides déduits des signes des mobilités, sachant que la mobilité électrophorétique prend le signe de la charge électrique superficielle du solide alors que la mobilité électro-osmotique prend le signe opposé (2) à celui de la charge électrique superficielle de la plaque solide.

En ce qui concerne la surface de la plaque de verre en présence de mélanges de bromure d'ammonium et de $C_{12}Br$, cette charge superficielle est négative pour des concentrations de ce corps variant de 10^{-4} à 4.10^{-3} M; elle est positive entre cette dernière valeur et une concentration égale à 2.10^{-3} M.

Notons que pour les solutions micellaires, le rapport de la mobilité électro-osmotique et de la mobilité électrophorétique atteint une valeur voisine de 1,4. Bien que, dans notre cas, il s'agisse, pour la première mobilité, de la surface d'une plaque de verre et, pour la seconde mobilité, de la surface de grains de quartz, cette valeur 1,4 est très proche de la valeur 1,5 prévue par la théorie (7) dans le cas où la surface des grains en suspension et la surface des parois de la cellule sont de nature identique.

(1) S. GLASSTONE, *Text Book of Physical Chemistry*, Mc Millan and Co, London, 1943, p. 1199.

(2) A. J. RUTGERS et M. DE SMET, *Trans. Farad. Soc.*, 41, 1945, p. 758.

(3) J. TH. G. OVERBEEK, *Electrokinetic Phenomena, Colloïd Science*, Elsevier Publ. Co, Amsterdam, I, 1952, p. 194.

(4) M. BARUCH, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2347.

(5) Mme Baruch a mis cette suspension à notre disposition.

(6) M. BARUCH, *Thèse, Annales de Physique* (sous presse).

(7) J. TH. G. OVERBEEK, *Electrokinetic Phenomena, Colloïd Science*, Elsevier Publ. Co, Amsterdam, 1952, p. 225.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude de la corrosion d'un acier semi-inoxydable par l'effluent de Lacq.* Note (*) de MM. **Jean A. Ternisien**, **Alfred Servasier**, Mme **Suzanne Barbezat** et Mlle **Monique Bonnet-Gros**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La pellicule de corrosion observée fait apparaître une couche extérieure friable et une couche interne compacte formée de pyrite et de pyrrhotine. Cette dernière couche offre une action protectrice vis-à-vis de l'effluent de Lacq.

Une colonne de production de gaz brut de Lacq de 50 mm de diamètre intérieur a été mise en place à Lacq 104 le 17 mai 1957, puis remontée le 14 mars 1959 après avoir canalisé 100 486 000 m³ d'effluent (1).

Cette colonne décapée à l'acide après traitement thermique était en acier semi-inoxydable composé de 0,12 % de carbone, 2,05 % de chrome, 0,4 % d'aluminium, 0,22 % de molybdène, 0,44 % de manganèse et 0,31 % de silicium. Elle se présentait avec une surface intérieure corrodée après sa période d'utilisation. Les caractéristiques mécaniques déterminées à l'aide de microéprouvettes prélevées dans la partie non corrodée donnaient en moyenne 64 kg/mm² de charge de rupture, 54,5 kg/mm² de limite élastique de 21 % d'allongement.

L'observation micrographique révèle deux couches de corrosion superposées : d'une part, une couche A de 60 μ d'épaisseur environ, friable et poreuse à partir du bord et, d'autre part, une couche B de même épaisseur, compacte, homogène (*fig.* 1). Après enlèvement de cette couche, le métal sous-jacent apparaît rugueux et caverneux. La partie non attaquée présente quelques inclusions fines et alignées d'alumine. Après attaque au nital 5, l'observation de la structure ferritique, à carbures dispersés, n'a pas révélé de corrosion du type intergranulaire ou transgranulaire.

L'examen au microscope électronique du dépôt formé par les couches A et B, au grossissement 13 000 et sous une direction d'ombrage convenablement choisie a mis en évidence des surfaces à structure globuleuse (*fig.* 2, 3 et 4).

L'analyse cristalline des couches A et B a été effectuée par radiocristallographie sur le dépôt adhérent à la colonne et sur la poudre obtenue après grattage. L'examen du dépôt adhérent a été étudié à l'aide d'une chambre Legrand à incidence variable sous l'angle de 20°. Pour éviter l'émission d'un rayonnement secondaire de l'acier, on a utilisé une anticathode de cobalt.

L'examen de la poudre a fait l'objet de plusieurs déterminations en procédant : sur la poudre globale avec et sans rotation de la préparation, sur les parties finement cristallisées retenues par une feuille de cellophane, sur les cristaux les plus gros de la poudre et sur ses parties solubles.

On a caractérisé de cette façon :

1° Le métal de base, formé de ferrite orientée par étirage;

2° La couche compacte B de corrosion, comprenant de la *pyrite* (FeS_2) finement cristallisée avec une maille de 5,421 Å (raies de forte intensité), de l'*oxyde de fer magnétique* (Fe_3O_4) fortement cristallisé et des traces de *pyrrhotine* (FeS) finement cristallisée (raies de faible intensité);

3° La couche poreuse A de corrosion, comprenant de la *pyrite*, de l'*hématite* ($Fe_2O_3\,\alpha$) (raies de faible intensité), du *corindon* ($Al_2O_3\,\alpha$) et des traces de *pyrrhotine*, de *gypse* (SO_4Ca, $2H_2O$) et de *fer* α.

L'examen par diffraction électronique du dépôt semble confirmer la présence d'oxyde fer magnétiquè.

Suivant S. V. Lipin [2] il existe un sulfure provenant de l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution aqueuse de Fe $(OH)_3$ en l'absence d'air. Ce sulfure de fer noir, pyrophorique, doué de fortes propriétés magnétiques et de composition Fe_2S_3 (déterminée chimiquement) se décompose par chauffage en FeS et FeS_2. Sa structure est la même que celle de la *pyrite* avec une maille identique ($a = 5{,}42$ Å). La présence de ce sulfure décrit par Lipin n'est donc pas exclue.

En conclusion, la recherche de la nature des corps constituant les couches A et B du produit de corrosion examiné a révélé l'existence :

1° de composés sulfurés présents dans les couches A et B, se développant. normalement dans un milieu réducteur comme celui offert par l'effluent de Lacq;

2° de composés provenant de l'oxydation du fer, présents dans les couches A et B et trouvant probablement leur origine au moment de la fabrication de la colonne (étirage à chaud, traitement thermique, décapage);

3° de traces de fer α dans la couche A;

4° de composés provenant d'inclusions dans l'acier (corindon) ou de produits de boue entraînés par l'effluent (composés du calcium).

D'après F. H. Meyer, O. L. Riggs, R. L. Mc Glasson et J. D. Sudbury [3], la réaction électrochimique du fer et de l'hydrogène sulfuré en présence d'eau douce, forme les cristallites discontinus d'une pellicule primaire de sulfure de fer, la *kansite* (Fe_9S_8) ($a = 10{,}1 \pm 0{,}05$ Å). En se formant, cette pellicule constitue un obstacle contrôlant la vitesse de diffusion du fer, ce qui se traduit par une diminution rapide de la vitesse de corrosion.

Après une courte période, la pellicule se transforme en une pellicule friable (couche A) et à partir de ce moment, la vitesse de corrosion commence à croître. Le fer diffuse rapidement jusqu'à ce que les défauts contenus dans le réseau cristallin se saturent en ions ferreux. Dès que la saturation est atteinte, la pellicule primaire se transforme en pyrrhotine et pyrite dans la couche A, puis dans la couche B qui reste compacte. Ces constituants ont la propriété de diffuser dans le fer difficilement et, par suite, de limiter

MM. Jean A. Ternisien, Alfred Servasier, Mme Suzanne Barbezat
et Mlle Monique Bonnet-Gros.

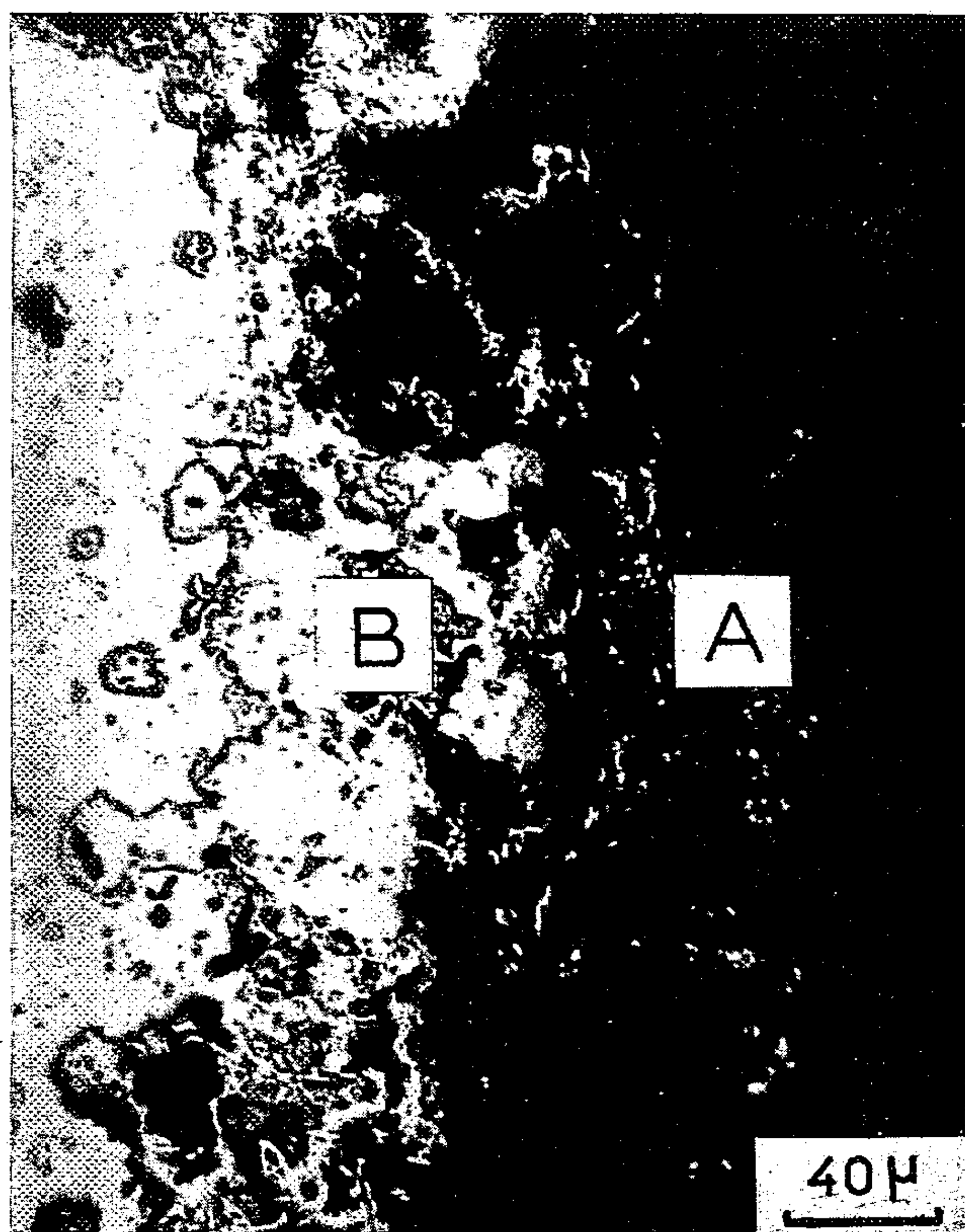


Fig. 1.

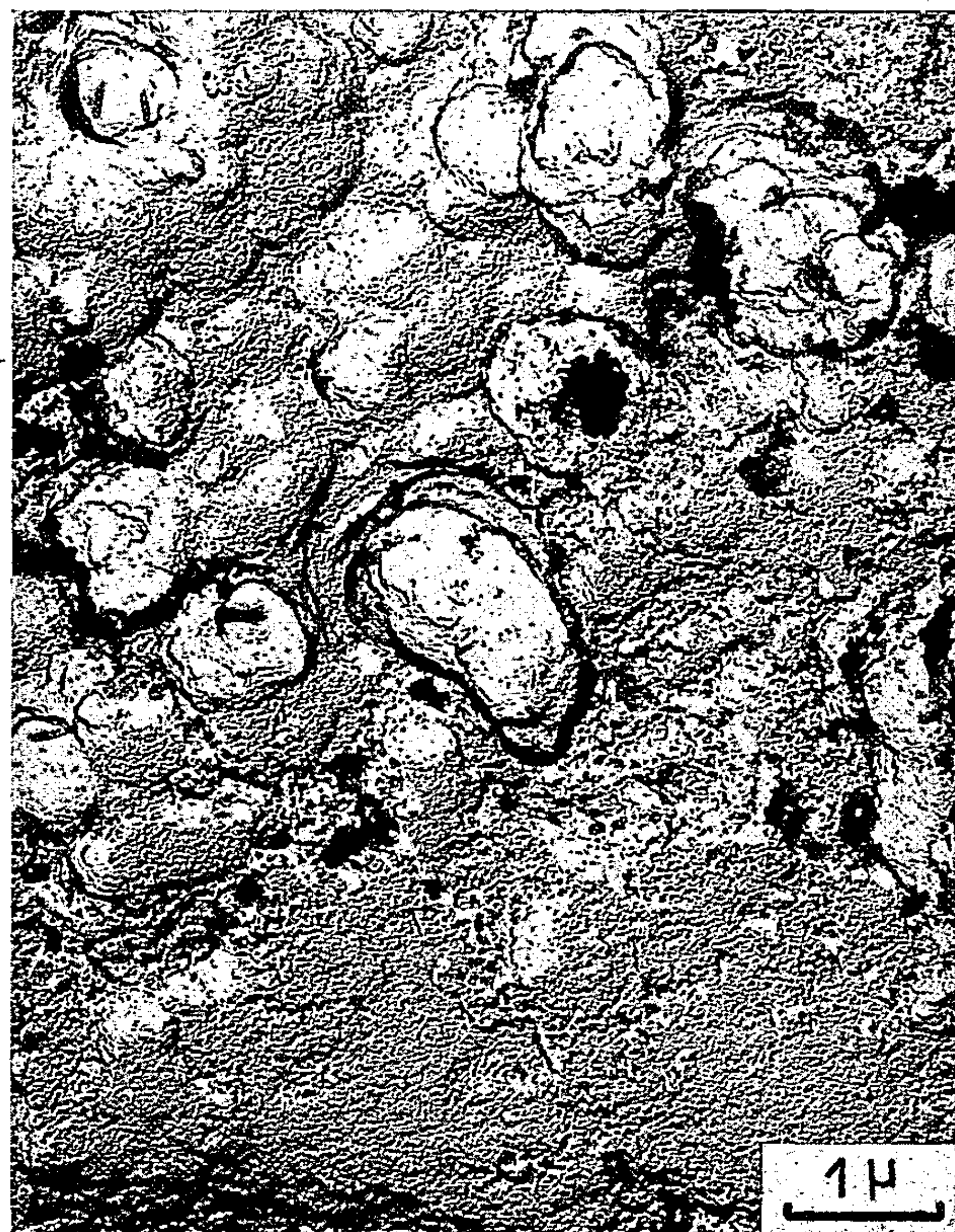


Fig. 2.

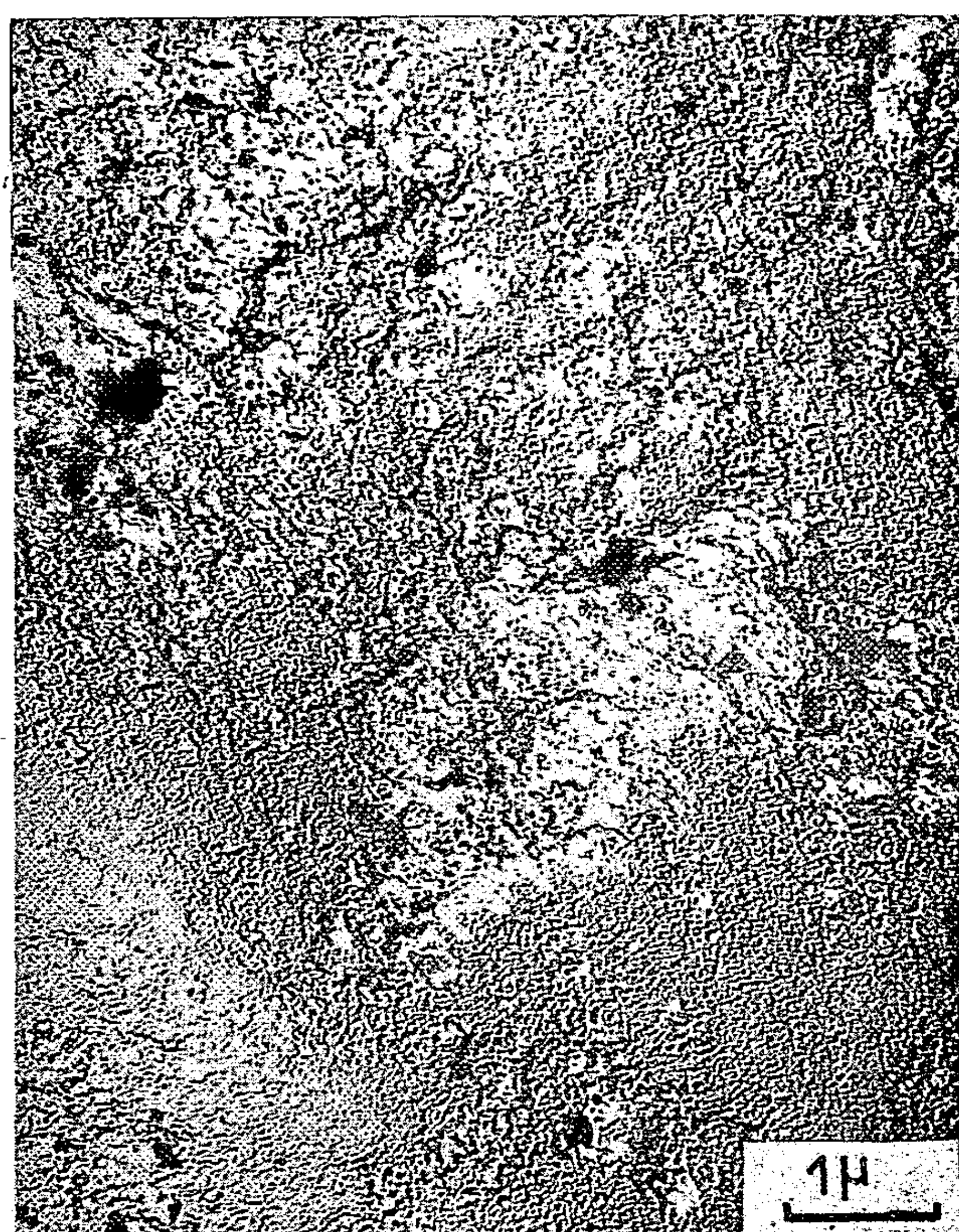


Fig. 3.

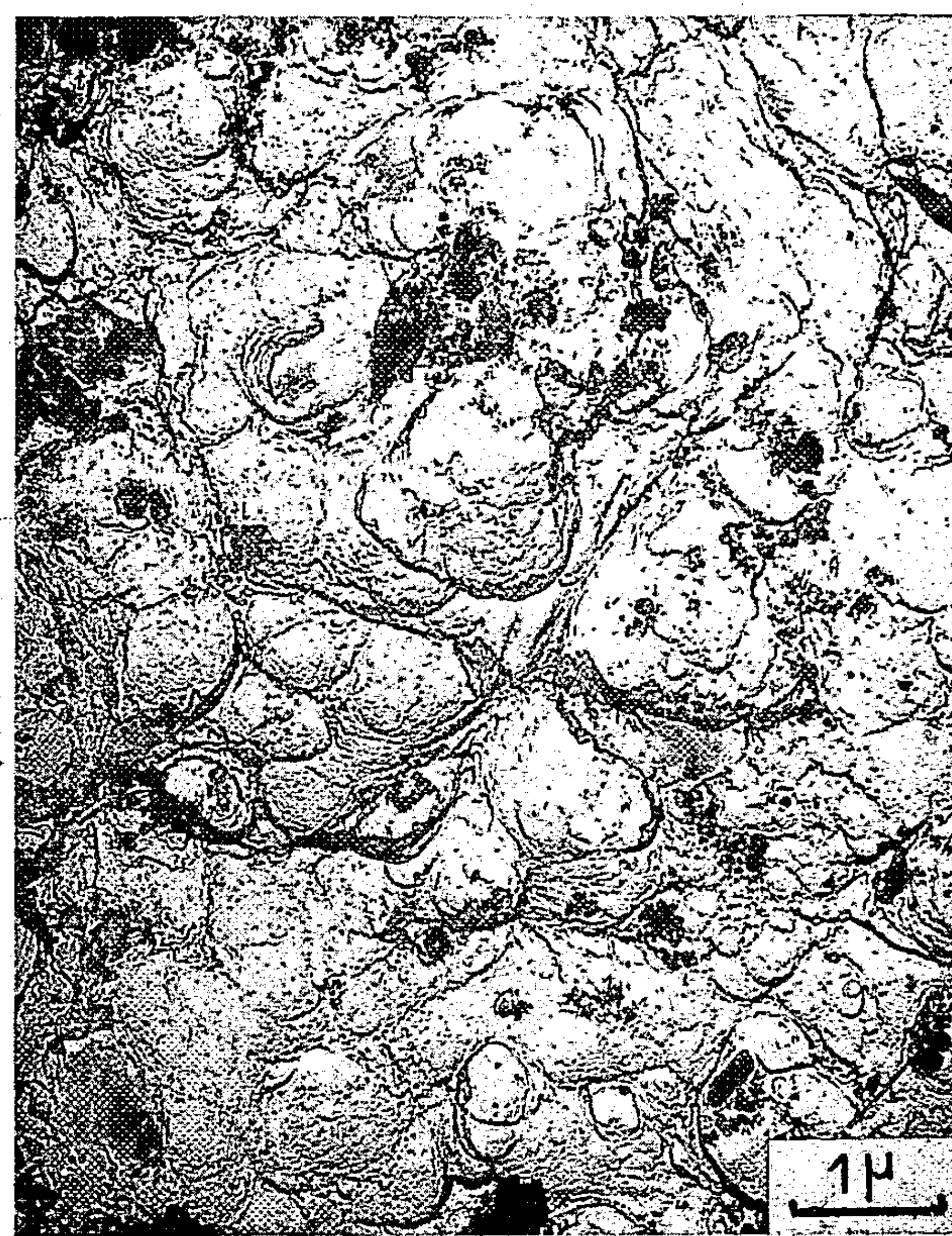


Fig. 4.

considérablement l'évolution des couches corrodées dans le métal de base (fer α).

Le fer α observé à l'état de trace dans la couche A semble provenir d'un excès de fer diffusé dans cette couche après saturation en cet élément de la pellicule sulfureuse.

Il semble que la couche compacte B formée de pyrite et de pyrrhotine présente une action protectrice sur l'acier. L'expérience actuelle paraît montrer que cette action est indépendante des éléments d'addition tels que Al, Cr ou Mo. L'utilisation des aciers spéciaux contenant ces éléments se justifie néanmoins par d'autres considérations.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(1) Composition volumétrique nominale de l'effluent de Lacq :

Hydrogène sulfuré	15,3 %
Gaz carbonique	9,7
Mercaptans	0,05
Oxysulfure de carbone	0,05
Méthane	69,10
Éthane	2,80
Propane	0,80
Butane	0,60
Hydrocarbures supérieurs	0,90
Eau	0,70
	100,00 %

(2) S. V. LIPIN, *J. Appl. Chem. U. R. S. S.*, 16, 1943, p. 258-269.

(3) F. H. MEYER, O. L. RIGGS, R. L. MC. GLASSON et J. D. SUDBURY, *Corrosion Products of Mildsteel In Hydrogen Sulfide Environments*, 14, n° 2, p. 109-115.

(Centre de Recherches de Pau de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine. Laboratoires de Rayons X du C. N. R. S.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les modifications structurales observées par microscopie électronique au cours du recuit de feuilles minces d'aluminium pur fortement écroui.* Note (*) de MM. **Christian Messager** et **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'examen au microscope électronique, en transmission, de minces feuilles métalliques a permis d'observer certains défauts présents dans le métal écroui ([1]), ([2]). Nous avons appliqué cette technique à l'étude des phénomènes intervenant au cours du recuit d'un aluminium fortement écroui.

On a écroui par laminage à un taux de réduction $(e_0 - e)/e_0 = 98\ \%$, l'épaisseur finale étant 50 μ, d'une part des échantillons d'aluminium raffiné par double électrolyse dont la concentration totale en impuretés était 300.10^{-6}, et d'autre part, des échantillons d'aluminium purifié par la méthode de la zone fondue dont la concentration totale en impuretés était environ de 10.10^{-6}. Les échantillons sont amincis par polissage électrolytique jusqu'à une épaisseur de quelques centaines d'angströms. Le polissage est effectué dans le bain acétoperchlorique de Jacquet pour les échantillons d'aluminium raffiné. Dans le cas des échantillons d'aluminium de zone fondue, nous utilisons une méthode de polissage à basse température ([3]).

Après écrouissage, le métal raffiné présente une structure formée de petits blocs dont les dimensions sont voisines du micron (*fig.* 1). Il est possible de distinguer à l'intérieur de ces domaines un certain nombre de lignes de dislocations, mais la plupart des imperfections sont rassemblées aux limites entre blocs, où elles forment des arrangements complexes. Si l'on fait subir au métal raffiné écroui un recuit de 2 h à 120° C, avant l'amincissement électrolytique final, on constate un perfectionnement de la structure : l'intérieur des domaines paraît exempt de dislocations et les limites entre blocs apparaissent beaucoup plus fines et plus rectilignes (*fig.* 2). Pour des recuits à des températures supérieures, on observe cette même structure de blocs perfectionnés, jusqu'au voisinage de la température de recristallisation. A cette température, la taille de la plupart des blocs augmente légèrement, mais certains atteignent rapidement des dimensions très supérieures à la moyenne. Leur croissance aux dépens des blocs de petite taille qui les entourent constitue la recristallisation proprement dite. La micrographie de la figure 3 montre un aspect du métal après un recuit de 2 h à 225° C. On remarque l'un de ces germes en cours de développement.

Nous avons également effectué une série de recuits sur des échantillons d'aluminium raffiné préalablement amincis jusqu'à l'épaisseur d'observation (0,05 μ à 0,3 μ). Dans ces conditions, on observe également le

perfectionnement des blocs constituant la structure écrouie, mais à une température plus élevée : 250° C, au lieu de 120° C pour les échantillons recuits avant amincissement. Par contre, nous n'avons observé aucun



Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. — Aluminium 99,97 %, écroui par laminage de 98 % (G × 15 000).
Fig. 2. — Aluminium 99,97 %, écroui de 98 % et recuit 2 h à 120° C (G × 15 000).
(N. B. La marbrure visible dans certaines plages est un effet superficiel, dû au polissage).



Fig. 3.

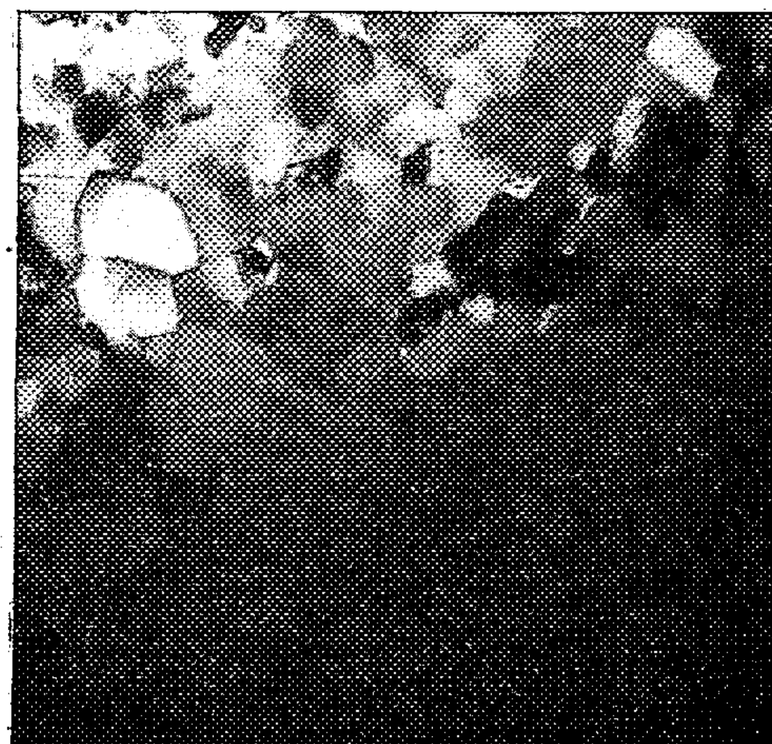


Fig. 4.

Fig. 3. — Aluminium 99,97 %, écroui de 98 % et recuit 2 h à 225° C (G × 4 000).
Fig. 4. — Aluminium purifié par zone fondue, écroui de 98 %, aminci à basse température, puis porté à la température ambiante (G × 6 000).

grossissement des blocs même pour des recuits à température très élevée (2 h à 600° C). Cette absence d'évolution de la structure dans l'état aminci se manifeste également pour des échantillons contenant des germes de recristallisation. Ainsi, un échantillon, recuit sous une épaisseur de 50 μ, de façon à provoquer un début de germination, puis aminci, n'a

montré aucun changement ultérieur de structure pour des recuits allant jusqu'à 600° C. L'examen d'échantillons recuits sous des épaisseurs comprises entre 3 et 15 μ et ensuite amincis a permis de constater que l'aluminium de titre 99,97 % ne recristallisait que sous des épaisseurs supérieures à 5 μ.

Les échantillons d'aluminium de zone fondue ont été amincis dans un électrolyte à une température de — 85° C de façon à éviter toute recristallisation avant que l'amincissement ne soit achevé. Les lames minces ainsi obtenues sont portées à l'ambiante puis observées dans le microscope électronique. Leur examen a montré qu'elles étaient recristallisées dans leurs parties les plus épaisses (d'épaisseur supérieure à 0,19 μ), les parties les plus minces (d'épaisseur inférieure à 0,1 μ) présentant l'aspect typique du métal écroui. La limite entre les parties écrouies et recristallisées se situe le plus souvent dans une zone d'épaisseur voisine de 0,15 μ. La figure 4 présente l'aspect du métal au voisinage de cette limite. L'aluminium est recristallisé dans la partie inférieure plus sombre de la micrographie, qui correspond à une épaisseur plus grande. La partie supérieure, plus claire, et donc plus mince, montre la structure en domaines visible dans le métal écroui. L'état ainsi obtenu après un court recuit à la température ambiante apparaît relativement stable en ce qui concerne la recristallisation. En effet, un recuit ultérieur de ces lames minces provoque un perfectionnement des domaines dans les parties écrouies, mais aucun développement des parties recristallisées n'a été observé, même après un chauffage de 2 h à 600° C.

En conclusion, nous avons observé par examen direct dans le microscope électronique, que la structure de l'aluminium raffiné écroui, formée de petits blocs assez bien individualisés, est susceptible de se perfectionner par un recuit à une température inférieure à la température de recristallisation. Cette structure apparaît particulièrement stable lorsque l'épaisseur est inférieure à 5 μ, dans le cas d'un aluminium de titre 99,97 %. Par contre, l'aluminium de haute pureté préparé par la méthode de la zone fondue recristallise encore sous des épaisseurs 30 fois plus faibles.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(1) P. B. Hirsch, R. W. Horne et M. J. Whelan, *Phil. Mag.*, 1, 1956, p. 677.

(2) M. J. Whelan, *Rev. de Mét.*, 56, 1959, p. 153.

(3) Ph. Albert et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 681.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Grain γ des aciers. Nouvelle méthode d'étude et rôle du nitrure d'aluminium.* Note (*) de MM. **Jacques Pomey** et **Gilbert Vigneron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Sur la surface polie d'un échantillon d'acier austénisé par chauffage sous vide poussé, nous projetons la vapeur d'un alliage exempt de transformation. Si à cette température le dépôt est syncristallisable, il reproduit la structure de base. Dans les aciers le nitrure d'aluminium peut constituer une entrave au grossissement de grain et nous en précisons le comportement.

Nous avons mis au point une nouvelle méthode d'étude du grain γ des aciers. Celle-ci consiste à polir spéculairement la surface à étudier de l'échantillon d'acier, à le chauffer sous vide poussé à la température et le temps désirés, puis à condenser à la surface un métal ou un alliage syncristallisable conservant sa structure au cours du refroidissement, puis sans attaque examiner la surface au microscope métallographique. Les joints de grain sont visibles sous forme de sillons par suite de l'équilibre capillaire. Les macles sont également visibles par suite de la striation de surface résultant du développement des faces cristallographiques privilégiées.

Nous nous sommes assurés que la structure visible du dépôt est bien la même que celle du support sous-jacent en nous plaçant dans le cas où l'acier de base ne subit pas de modification au cours du refroidissement; après examen du dépôt, dissolution de celui-ci par polissage électrolytique et attaque micrographique, on voit que la structure du substratum est rigoureusement superposable à celle du dépôt. Nous l'avons vérifié par projection de chrome sur fer α et par projection de nickel sur ferronickel à 36 % Ni.

L'épitaxie ne suffit pas; il est nécessaire qu'il y ait syncristallisation, c'est-à-dire qu'à la température considérée il y ait une série continue de cristaux mixtes par filiation entre le substratum d'acier et l'alliage condensé à la surface. S'il existe une lacune de miscibilité la condensation se produit d'une manière micrograinue, informe, sans relation avec le support, bien que l'examen par diffraction X du dépôt, détaché du support par dissolution électrolytique de celui-ci, montre que le métal projeté est microcristallin.

Nous avons vérifié ce principe de syncristallisation dans deux cas : 1° si nous projetons un alliage cobalt 90-fer 10 sur un acier austénisé par chauffage, le dépôt syncristallise et reproduit la structure γ si la température est supérieure à 980°; le dépôt est microgrenu et sans relation de structure si la température de projection est inférieure; 2° si nous projetons un cupronickel, le dépôt reproduit la structure γ de l'acier (*fig.* 1) si pour la température considérée le cupronickel a une teneur en nickel supérieure à la limite pour laquelle il y a par filiation série continue de cristaux mixtes

avec le fer. Dans le cas contraire, où il y a lacune de miscibilité, le dépôt est microgrenu informe (*fig.* 2).

Nous avons utilisé cette nouvelle méthode à l'étude du grossissement de grain γ des aciers en raison de la précision dans la température de chauffe θ et dans le temps t de maintien isotherme, car la projection faite juste avant refroidissement fixe la structure de manière quasi instantanée. Nous pouvons ainsi tracer avec précision (*fig.* 3 et 4) le diagramme θ, t, $100/\sqrt{N}$, si N est le nombre moyen de grains par millimètre carré de section dénombrés au microscope.

Nous avons préparé sept aciers mi-durs au carbone d'analyse moyenne : C, 0,41; Si, 0,45; Mn, 0,62; S, 0,032; P, 0,018 %. Ils ont été fondus en creuset d'alumine au four à induction sous vide poussé, coulés sous vide en lingot de 4 kg (sauf pour l'acier 7 élaboré et coulé à l'air) puis forgés entre 1 100 et 900° au corroyage 5, recuits, à $A_{cf} + 20°$. L'élaboration de ces aciers a comporté selon les cas une addition finale : soit 0,08 % d'aluminium, soit 0,03 % d'azote sous forme de nitrure de fer Fe_4N, soit les deux simultanément, soit une petite addition de protoxyde de fer avec ou sans addition consécutive d'aluminium. Les résultats des analyses exprimés en 10^{-6} sont les suivants.

N° de l'acier.	Additions.	Azote sous forme N Al.	Azote total.	Oxygène total.
1..................	néant	4	50	–
2..................	FeO	6	28	13
3..................	Al	13	25	7
4..................	Fe_4N	11	42	10
5..................	FeO puis Al	30	–	38
6..................	Fe_4N puis Al	32	45	9
7..................	Fe_4N puis Al	112	140	37

La figure 5 donne les grosseurs de grain exprimées en $100/\sqrt{N}$ en fonction de θ pour $t = 15$ mn. On voit que ni l'azote d'insertion dans le réseau γ, ni les inclusions d'alumine n'agissent sur le grossissement de grain qui ne dépend que de la teneur en nitrure d'aluminium N Al.

Nous avons vérifié que, si le nitrure d'aluminium est dissous dans la matrice de l'acier par chauffage à 1 350°, 15 mn puis précipité et coalescé par refroidissement lent à 100°/h jusqu'à 900°, le grossissement ultérieur de grain est peu entravé; alors qu'au contraire si après dissolution à 1 350° trempe et revenu à 720°, 20 mn le nitrure est finement et régulièrement précipité, l'entrave au grossissement ultérieur de grain est maximale.

Par voie isotherme nous avons montré, en outre, que le grain γ croît de manière asymptotique en fonction du temps et qu'en présence de nitrure d'aluminium il existe une valeur limite de $1/\sqrt{N}$, fonction de la température θ quand celle-ci est dans l'intervalle de dissolution du nitrure d'aluminium dans la matrice austénitique (c'est-à-dire de 950 à 1 300° environ);

Projection de cupronickel Ni 70-Cu30
sur acier chauffé 15 mn à θ° (× 200) sans attaque.

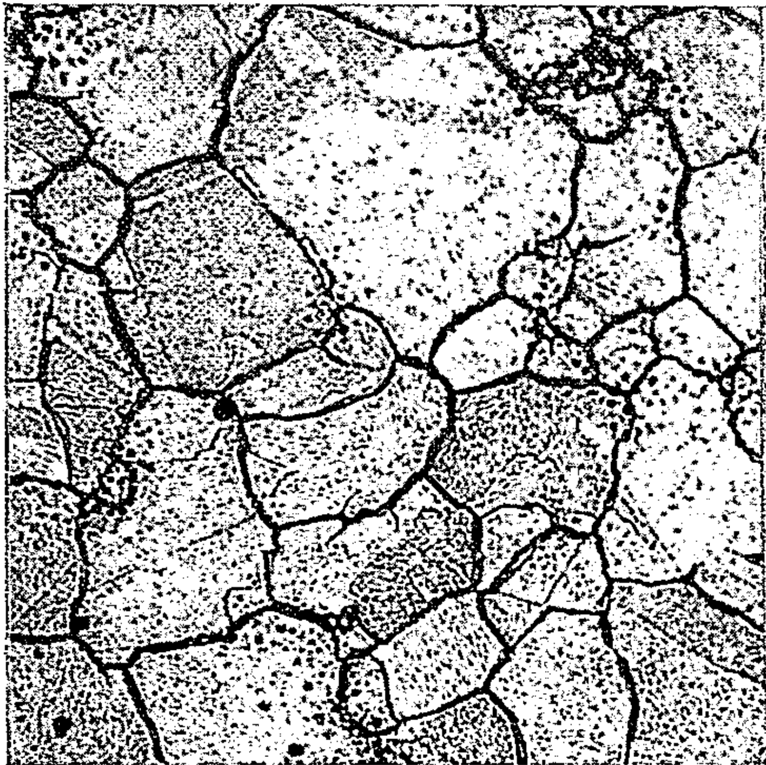


Fig. 1 (θ = 950°).

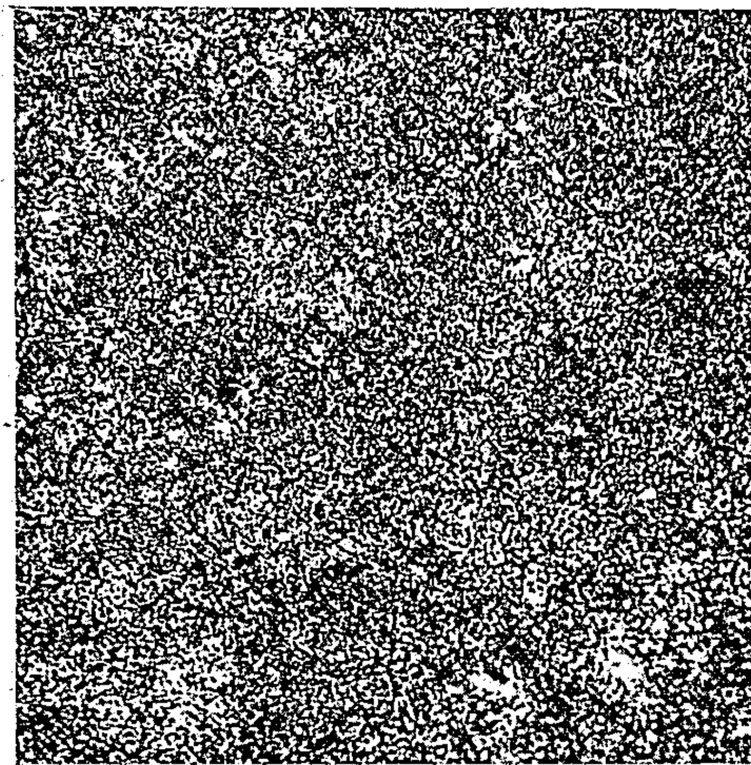


Fig. 2 (θ = 900°).

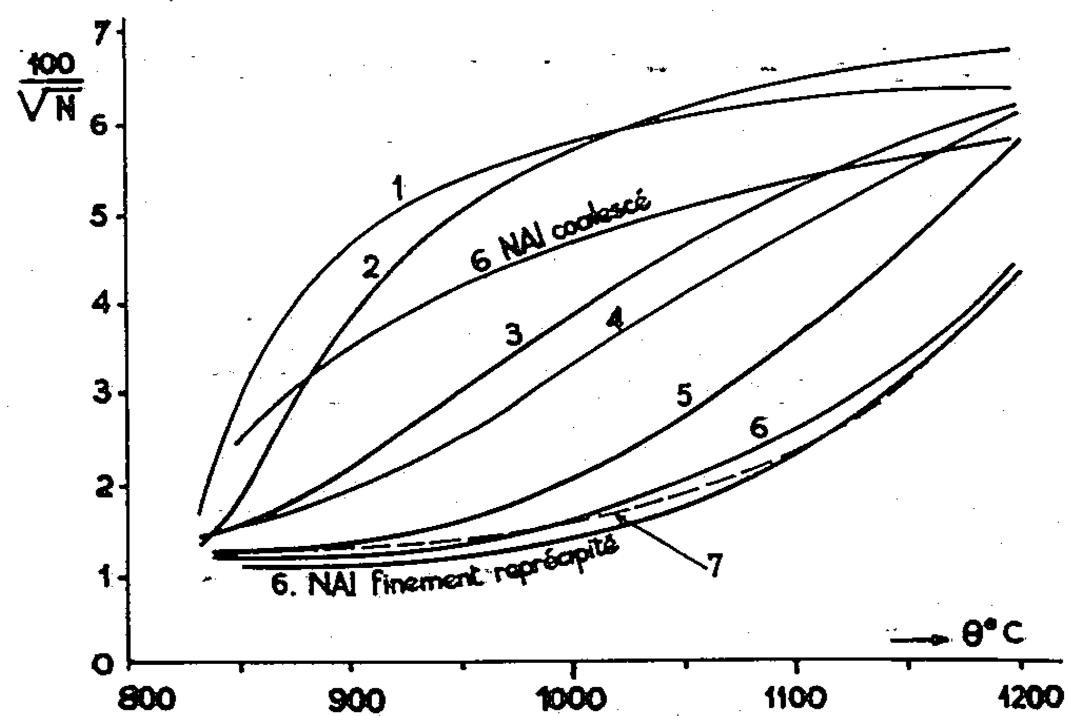


Fig. 5 (t = 15 mn).

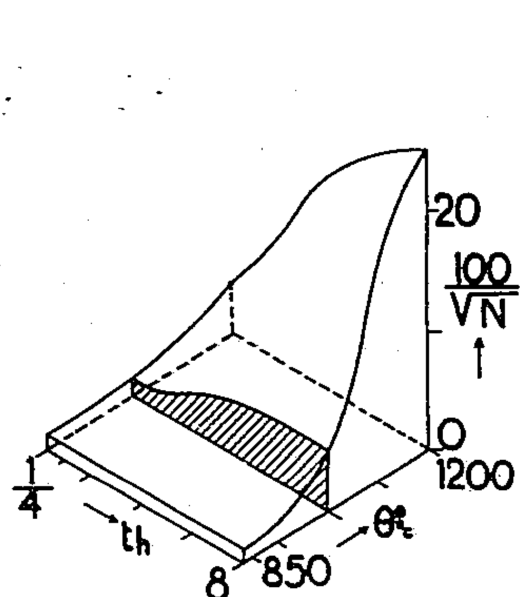


Fig. 3 (0,03 N + 0,08 Al).

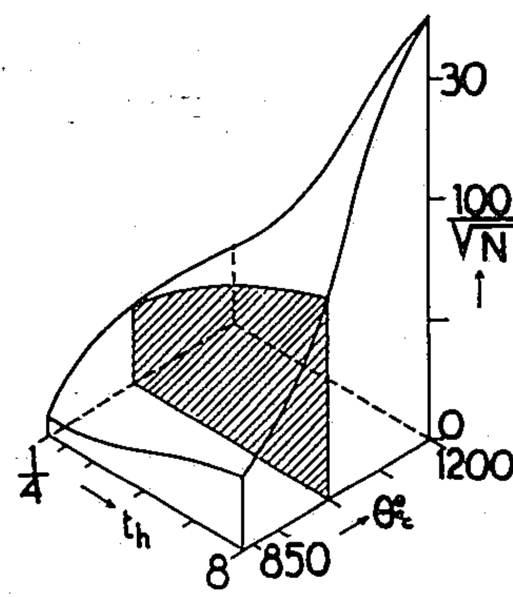


Fig. 4 (sans addition).

au-delà de cette température, cette impureté de phase ayant disparu, la croissance des grains devient la même que dans le métal exempt d'addition finale.

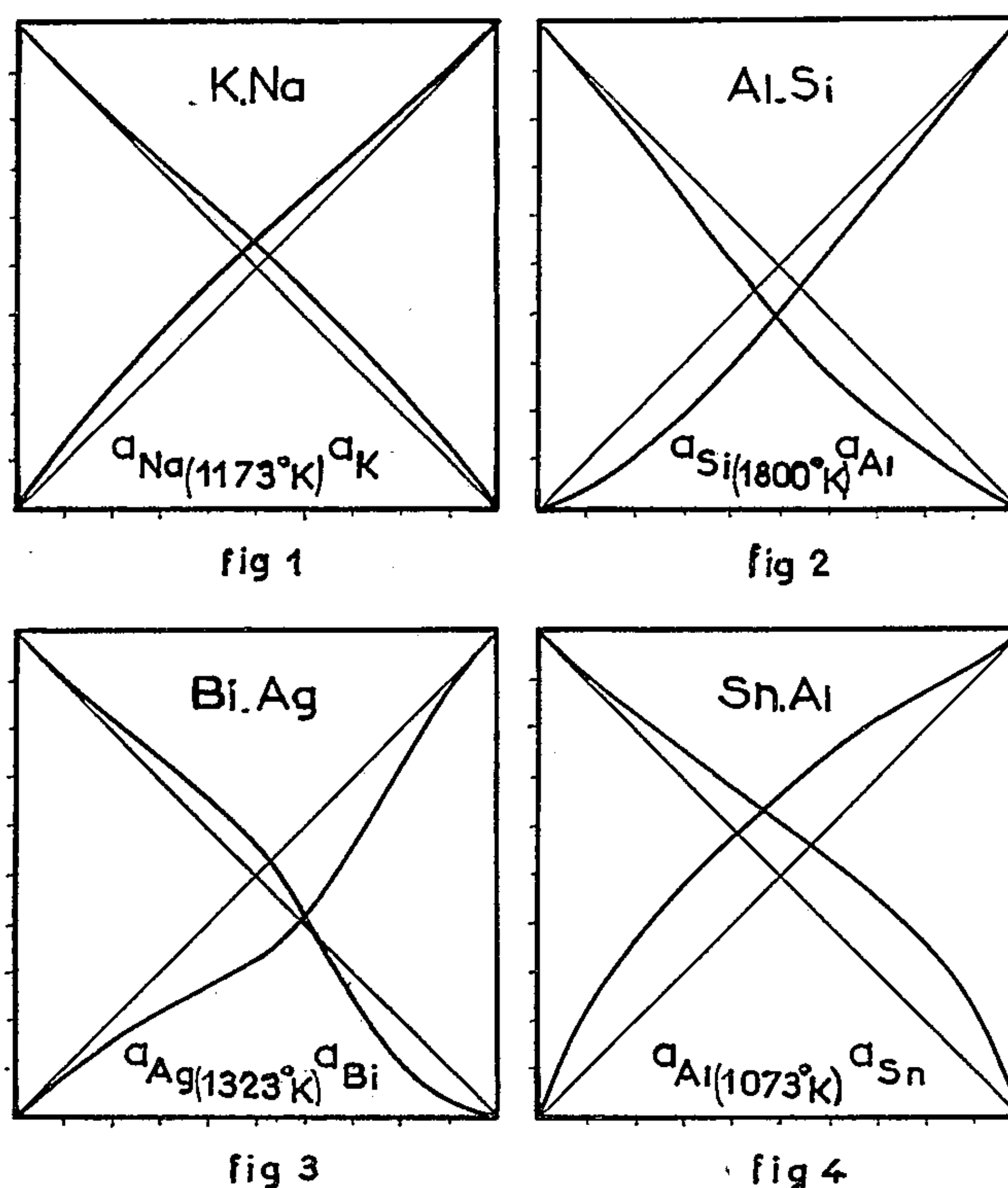
Ces principes guident maintenant le travail des usines sidérurgiques.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Sur l'estimation des activités dans les alliages métalliques liquides binaires.* Note de MM. **Étienne Bonnier** et **Pierre Desré**, présentée par M. Jean-Lucien Andrieux.

Les méthodes d'estimation d'activité utilisant les diagrammes de phases peuvent être rendues plus sûres par la connaissance des enthalpies de mélange. La théorie de Lumsden permet d'établir une formule de calcul à l'aide de ces données. Application en est faite aux systèmes métalliques liquides (Na, K), (Al, Si), (Ag, Bi), (Al, Sn).

Dans certains cas, il est intéressant de pouvoir reconnaître, *a priori*, si $\overline{\Delta S}^{xs}$ du constituant dont on détermine l'activité est nul ou négligeable en l'état des données expérimentales.



Ainsi pour l'alliage liquide (Na, K) on peut comparer les valeurs des activités de Na calculées en utilisant soit le diagramme de phases et les enthalpies de mélange, soit l'hypothèse de régularité combinée à l'équation du liquidus ou aux valeurs des enthalpies de mélange. A 900° C, les activités de Na dans (Na, K) sont portées dans le tableau ci-dessous.

	Fractions atomiques.								
Méthode de calcul.	0,1.	0,2.	0,3.	0,4.	0,5.	0,6.	0,7.	0,8.	0,9.
(1) $T = f(N)$ et ΔH_m...	–	–	–	–	–	–	0,719	0,810	0,892
(2) $T = f(N)$ et $\overline{\Delta S}^{xs} \neq 0$.	–	–	–	–	–	–	0,725	0,813	0,904
(3) ΔH_m et $\overline{\Delta S}^{xs} \neq 0$...	0,128	0,245	0,358	0,445	0,541	0,633	0,726	0,817	0,901

La concordance entre les valeurs obtenues par les trois méthodes dans la zone de concentration du liquidus utilisable ($0,7 < N_{Na} < 1$) autorise une estimation plus large de l'activité de Na basée sur un modèle de solution régulière.

En général, les critères précédents ne sont pas vérifiés ($\overline{\Delta S}^{xs} \neq 0$) et il est nécessaire d'utiliser un modèle d'interaction pour déterminer les activités à des températures relativement éloignées de celles correspondant aux équilibres liquide-solide.

Si l'on adopte le modèle de Lumsden, on peut obtenir une expression de l'activité d'un constituant ne comportant plus qu'une seule des constantes empiriques introduites par la théorie et dont l'ordre de grandeur peut être déterminé à partir de ΔH_m. En effet, d'après Lumsden ([1]),

$$(1) \qquad R \operatorname{Log} \gamma_A = k_1\left(\frac{\varepsilon}{T} - \sigma\right) + k_2 \frac{\eta}{T} - k_3\left(\frac{\varepsilon}{T} - \sigma\right)^2.$$

D'autre part, l'équation du liquidus permet d'écrire à la température T_e d'équilibre liquide-solide :

$$(2) \qquad \overline{\Delta G}_A^{T_e} \# RT_e \operatorname{Log} N_{A_s} + L f_A \frac{T_e - T_f}{T_f}.$$

En combinant les expressions de $\overline{\Delta G}_A$ en fonction de $\overline{\Delta H}_A$ et $\overline{\Delta S}_A$ aux températures T_e et T et en tenant compte de la relation (2) :

$$(3) \qquad \overline{\Delta G}_A^T = RT_e \operatorname{Log} N_{A_s} + L f_A \frac{T(T_e - T_f)}{T_e T_f} - \frac{T}{T_e} \overline{\Delta H}_A^{T_e} + \overline{\Delta H}_A^T - \left(\overline{\Delta S}_A^T - \overline{\Delta S}_A^{T_e}\right) T.$$

En dérivant (1) par rapport à $1/T$:

$$\overline{\Delta H}_A^T = k_1 \varepsilon + k_2 \eta - 2 k_3 \varepsilon \left(\frac{\varepsilon}{T} - \sigma\right).$$

D'où entre T et T_e :

$$\overline{\Delta H}_A^{T_e} = \overline{\Delta H}_A^T - 2 k_3 \varepsilon^2 \frac{T - T_e}{T T_e}.$$

D'autre part, (1) × T donne

$$\overline{\Delta G}_A^{xs} = k_1\left(\frac{\varepsilon}{T} - \sigma\right) + k_2 \eta - k_3 T\left(\frac{\varepsilon}{T} - \sigma\right)^2 \qquad \text{et} \qquad \overline{\Delta S}_A^{xs} = k_1 \sigma + k_3\left(\sigma^2 - \frac{\varepsilon^2}{T^2}\right).$$

D'où entre T et T_e :

$$(5) \qquad \overline{\Delta S}_A^{xs\,T} - \overline{\Delta S}_A^{xs\,T_e} = \overline{\Delta S}_A^T - \overline{\Delta S}_A^{T_e} = k_3 \varepsilon^2 \frac{T^2 - T_e^2}{T T_e^2},$$

En portant (4) et (5) dans (3) et en explicitant $\operatorname{Log} a_A^T$ on obtient finalement

$$\operatorname{Log} a_A^T = L f_A \frac{T_e - T_f}{R T_e T_f} + \operatorname{Log} N_{A_s} - \overline{\Delta H}_A^T \frac{T - T_e}{R T T_e} + k_3 \varepsilon^2 \frac{(T - T_e)^2}{R T^2 T_e^2},$$

avec

$$k_3 = \frac{b^4 N_A N_B^2 \left(2 b^{\frac{8}{3}} N_B - N_A\right)}{10 R \left(N_A + b^{\frac{8}{3}} N_B\right)} \qquad \text{et} \qquad b = \frac{R_A}{R_B}.$$

Les figures 1, 2, 3 et 4 représentent les activités des éléments suivants dans leurs différents alliages :

Na, Si, Ag, Al, valeurs calculées selon la méthode décrite;

K, Al, Bi, Sn, valeurs déduites des précédentes par intégration de la loi de Gibbs-Duhem.

(1) J. Lumsden, *Thermodynamics of Alloys*, The Institute of Metals, 1952.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble.*)

RADIOCHIMIE. — *Formation radiochimique de phénol sensibilisée par les semi-conducteurs.* Note (*) de MM. **Jacques Preve** et **Roger Montarnal**, transmise par M. Louis Néel.

Il est possible de sensibiliser par les semi-conducteurs la formation radiochimique et photochimique de phénol en solution aqueuse. Le mécanisme de cette sensibilisation doit être analogue à celui invoqué pour la formation de H_2O_2. Le gain de rendement obtenu permet de calculer un G_s propre au sensibilisateur.

Les premiers travaux de sensibilisation hétérogène des réactions radiochimiques ont été effectués par Vesselowsky ([1]) sur la formation et la décomposition de l'eau oxygénée sensibilisée par ZnO, et Haïssinsky ([2]) sur les oxydations de $U(SO_4)_2$ et KI et la réduction de l'*o*-phénantroline ferrique catalysée par les semi-conducteurs. Nous avons étudié les possibilités de sensibilisation dans le cas de l'oxydation radiochimique du benzène en phénol en solution aqueuse, et en présence d'oxygène. Le mécanisme de cette réaction en l'absence de sensibilisateur est connu depuis les travaux de Burton ([3]).

Technique expérimentale. — La source de rayonnement est un appareil à rayons X de 200 kV. La dosimétrie a été effectuée par les méthodes classiques au $FeSO_4$ avec G = 15,6. Dans notre radiolyseur, nous obtenons une dose de 2 000 r/mn. Toutes les réactions ont été effectuées avec un courant d'oxygène en solution Na OH N/100 saturée de benzène. L'analyse des solutions préalablement centrifugées est effectuée par spectrométrie. Le phénol est déterminé par son absorption à 288 mμ en milieu NaOH N/10 ([4]). Auparavant, un étalonnage avait donné la concentration en fonction de la densité optique.

Résultats. — Les essais à blanc ont montré :

1° qu'il faut opérer en milieu NaOH N/100, comme dans le cas de la sensibilisation de la formation de H_2O_2 par ZnO ([1]). Les essais de sensibilisation en milieu neutre sont négatifs. Par ailleurs, la seule présence d'ions OH^- fait passer le G de 2,6 à 3,1. C'est évidemment la valeur 3,1 qui sera prise comme référence pour mesurer l'exaltation produite par le sensibilisateur;

2° que la seule présence du semi-conducteur, en l'absence de rayonnement, ne conduit pas à la formation de phénol.

Nous avons tout d'abord essayé divers semi-conducteurs à des concentrations constantes de 6 g dans 160 ml. Les valeurs de G (calculées par rapport aux 2 000 r précédents) sont les suivantes : pour ThO_2, 6,5; ZnO, 4,6; ZnS, 4,5; CuO, 5,9; CaO, 3,1; Co_2O_3, 6,5; Al_2O_3, 3,1; MgO, 3,1; TiO_2, 5,5. On remarque que CaO, MgO, Al_2O_3 n'ont aucun effet sensibilisateur. Pour CaO et MgO, cela peut être dû au fait qu'ils se trouvent en partie sous forme d'hydroxydes en solution aqueuse. Dans le cas de Al_2O_3, nous avons remarqué une adsorption complète du benzène.

Nous avons ensuite étudié la variation de la vitesse de formation de phénol en fonction de la masse de sensibilisateur ajoutée. Les résultats obtenus pour NiO, ZnO, ZnS sont reproduits dans les figures 1, 2 et 3.

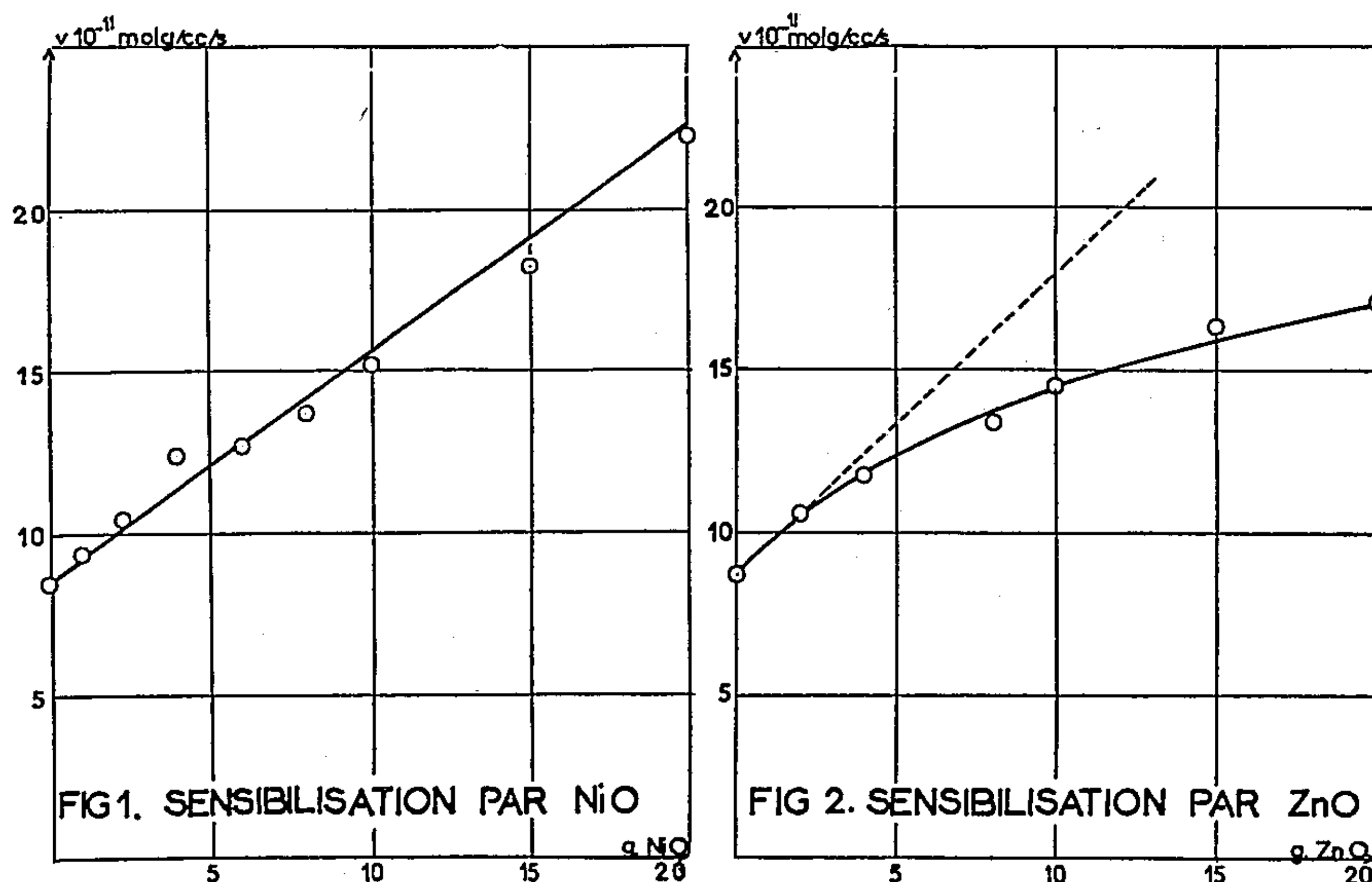


FIG 1. SENSIBILISATION PAR NiO

FIG 2. SENSIBILISATION PAR ZnO

On voit que la variation de vitesse est linéaire en fonction de la quantité de sensibilisateur jusqu'à des quantités de 20 g. Dans le cas de ZnO, le système d'agitation n'était pas assez efficace, ce qui explique l'infléchis-

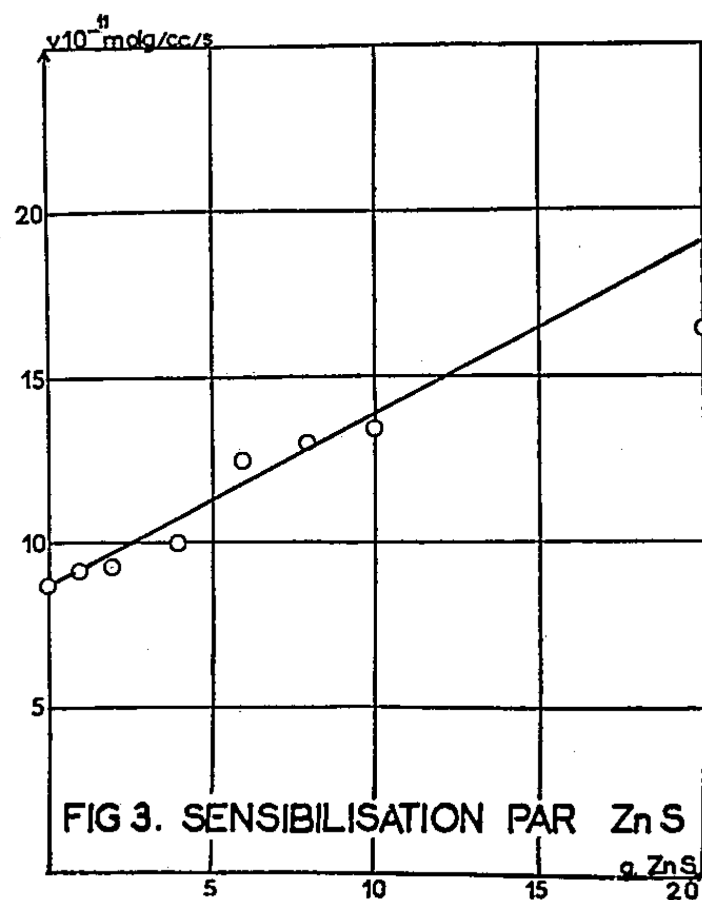


FIG 3. SENSIBILISATION PAR ZnS

sement de la courbe. Pour les calculs qui vont suivre, nous avons utilisé la tangente à l'origine.

Des essais avec des rayons ultraviolets ont montré : *a.* qu'en l'absence de sensibilisateur, il n'y a pas de formation de PhOH; *b.* que la présence de 1 g de ZnO (dans 160 ml) suffit à conduire à la production de phénol

(75 mg/l/h). Dans le cas des ultraviolets, le solide intervient par l'énergie qu'il absorbe et il est vraisemblable qu'il en est de même dans le cas des rayons X. Il est donc intéressant de rattacher l'accroissement de vitesse de formation de phénol ΔV à l'énergie ΔE absorbée par la phase solide; on peut ainsi définir un G sensibilisateur égal à l'accroissement du nombre de molécules formées pour 100 eV

$$G_{sens} = \frac{\Delta V \times 100}{\Delta E},$$

ΔE peut être calculé à partir des masses m, des coefficients massiques d'absorption σ, et de l'énergie absorbée par l'eau E,

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{m_{sens}}{m_{H_2O}} \frac{\sigma_{sens}}{\sigma_{H_2O}}.$$

Dans le calcul des coefficients d'absorption massique, l'effet photoélectrique peut intervenir. Ainsi pour NiO :

$$\sigma_{NiO} = \sigma_{Compton} + \sigma_{Ph} = 0,122 + 0,037 = 0,159 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

ΔE et ΔV étant proportionnels à m_{sens}, G_{sens} se trouve indépendant de m_{sens} et apparaît comme une caractéristique du sensibilisateur pour cette réaction. On trouve

$$G_{NiO} = 32, \qquad G_{ZnO} = 51, \qquad G_{ZnS} = 23.$$

Interprétation. Conclusion. — En accord avec l'hypothèse de Vesselowsky, on peut penser que ces valeurs de G_{sens} sont dues à une meilleure utilisation de l'énergie absorbée par le semi-conducteur. Cette énergie provoque la migration d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui conduit, par l'intermédiaire des molécules de O_2 et des ions OH^- adsorbés, à la formation de $OH^{\cdot}$, qui réagissent avec C_6H_6 pour donner du phénol ([3]). Le calcul du G_{sens} est un essai pour définir une grandeur attachée au solide; il serait d'un grand intérêt d'étudier la variation de cette grandeur avec la nature du semi-conducteur et avec la nature de la réaction.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

([1]) VESSELOWSKY, *Conférence de Genève*, 7, 1935, p. 678.
([2]) HAÏSSINSKY, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1026.
([3]) BURTON MILTON et P. V. PHUNG, *Radiation Research*, 7, 1957, p. 199-216.
([4]) M. J. MURRAY, *Analytical Chemistry*, 21, 1949, p. 941-945.

(*Laboratoire de Radiochimie, Institut français du pétrole, Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Flammes atomiques. Sur l'existence de réactions luminescentes entre les méthylamines et quelques gaz atomisés.* Note de MM. **Guy Pannetier**, **Henri Guenebaut** et **Louis Marsigny**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans des conditions expérimentales précisées récemment par l'un d'entre eux (1), les auteurs mettent en évidence l'existence de réactions luminescentes entre les méthylamines primaire, secondaire ou tertiaire et l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote atomiques. La description de ces flammes atomiques et leur analyse spectroscopique est présentée. Quelques post-luminescences sont observées à 78° K.

Les réactions sont réalisées sous pression réduite (0,5 à 1 mm Hg) et en régime dynamique rapide, dans une chambre cylindrique à arrivées orthogonales. Les gaz atomisés, dissociés par décharge électrique haute tension (5 000 V, 1,5 kVA), sont des produits commerciaux employés sans purification préalable; les méthylamines sont utilisées en solution à 30 % dans l'eau environ. Les gaz résultant des réactions sont piégés par l'azote liquide à 50 cm environ de la zone réactionnelle.

Flammes. — Avec l'hydrogène atomique, les flammes obtenues présentent deux domaines dont les colorations, très différentes, rappellent d'une part les flammes correspondantes des composés hydrogénés de l'azote (1) d'autre part celles des hydrocarbures (2), (3). Une dominante jaune plus ou moins orangé, d'autant plus intense et plus étendue que l'amine est moins substituée, caractérise en effet les flammes au voisinage immédiat de l'arrivée de la méthylamine tandis que les zones plus éloignées sont gris bleuté. Il semble donc que les processus réactionnels mettant en jeu la fonction amine et l'hydrogène atomique correspondent à une cinétique plus rapide que celle des réactions intervenant entre cet hydrogène atomique et les groupements hydrocarbonés.

Avec l'oxygène atomique, les flammes sont très localisées; elles présentent également plusieurs colorations ayant des analogies très nettes avec les flammes correspondantes des deux types de composés précités. Une zone jaune verdâtre est observée au voisinage de l'arrivée de l'amine tandis que la périphérie est violette; la zone intermédiaire est blanc livide. L'auréole violette est d'autant plus importante que l'amine est plus substituée.

Avec l'azote atomique, les flammes des trois méthylamines ne présentent pas de différences notables. Elles sont caractérisées par une luminescence gris bleuté, uniforme et très étalée, ce qui semble permettre de leur attribuer une vitesse de réaction plus faible par exemple que celle des flammes précédentes supportées par des atomes d'oxygène. Une post-luminescence blanc livide très intense, apparaît simultanément dans le piège; elle semble *a priori* identique à celle observée avec l'azote seul, mais cette dernière est alors beaucoup plus faible et surtout plus longue à apparaître.

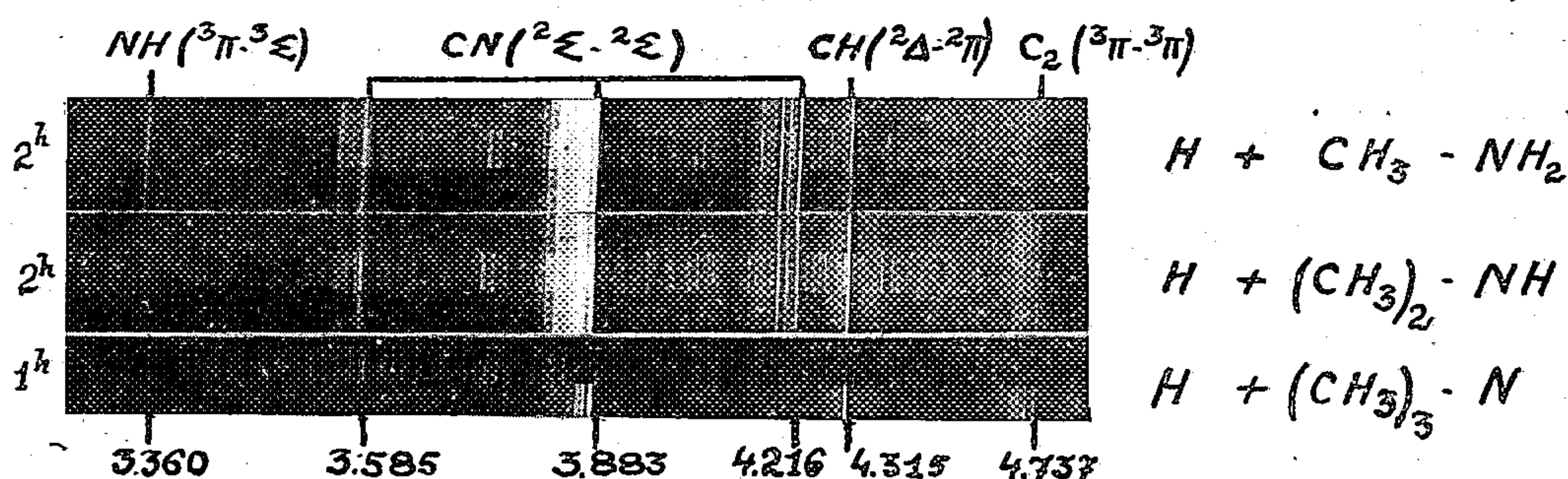
Des luminescences peu intenses, faiblement localisées et de couleur uniforme jaune verdâtre, ont également été observées avec des mélanges activés d'azote et d'hydrogène. Une post-luminescence bleu intense les accompagne; elle disparaît immédiatement si l'on coupe le débit d'azote et vire au vert clair lorsqu'on diminue celui d'hydrogène.

Aucune des flammes précédentes ne semble s'accompagner d'une formation importante d'ammoniac; le réchauffement des pièges conduit toujours à un liquide brun foncé.

Spectres. — Ils ont été effectués avec un spectrographe « Hilger Médium » Quartz et présentent de grandes analogies. Ils sont caractérisés principalement, par une émission très intense du système violet ($^2\Sigma$ — $^2\Sigma$) du radical CN à 3 590, 3 883,4 et 4 216,0 Å; la répartition des intensités entre ces différentes bandes demeure toujours sensiblement identique à elle-même et, contrairement aux observations de Kiess et Broida sur les flammes de substances organiques avec l'azote atomique ([4]), on n'observe pas les bandes de queue (tail bands).

L'émission du système $^2\Delta$ — $^2\Pi$ de CH à 4 315 Å est encore relativement importante, dans les spectres des amines les plus substituées tout au moins. Par contre, le système $^3\Pi$ — $^3\Sigma$ de NH (0,0-1,1) est régulièrement faible.

Il est à noter que le système de Swan de C_2 à 4 737 Å et les « bandes α » de NH_2 ne sont observées que dans les spectres des flammes supportées par l'hydrogène atomique (cliché I); dans ces spectres, il est encore inté-



ressant de remarquer que l'intensité d'émission du radical CN est beaucoup moins sensible au degré de méthylation de l'amine que les émissions caractéristiques des radicaux NH, CH ou C_2.

Malgré la dilution des produits utilisés, les bandes de OH ne peuvent être signalées que dans les spectres des flammes d'oxygène atomique.

(1) H. Guenebaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 962.
(2) A. G. Gaydon et H. G. Wolfhard, *Proc. Roy. Soc.*, A 213, 1952, p. 366.
(3) R. E. Ferguson et H. P. Broida, *5th Sympos.*, 1954, p. 754.
(4) N. H. Kiess et H. P. Broida, *7th Sympos.*, 1959, p. 207.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie X,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Volumes d'excès molaires de systèmes binaires comprenant un constituant associé.* Note de M[lle] **Janine Chevalley**, présentée par M. Paul Pascal.

Les volumes d'excès molaires des systèmes phénol-tétrachlorure de carbone et cyclohexanol-cyclohexane ont été déterminés et interprétés en fonction de l'association de l'un des constituants.

Nous avons mesuré les poids spécifiques du système phénol-tétrachlorure de carbone (système I) à 45 et 50° C et ceux du système cyclohexanol-cyclohexane (système II) à 27, 35 et 45° C. A partir de ces mesures, nous avons calculé le volume d'excès molaire, lequel représente par définition la différence entre le volume molaire réel v de la solution de titre x_A et le volume molaire théorique $x_A v_A + x_B v_B$; si M_A et M_B sont les masses moléculaires de A et B et si ρ, ρ_A et ρ_B sont les poids spécifiques de la solution et des corps A et B, nous avons

$$v^E = v - x_A v_A - x_B v_B = \frac{x_A M_A + x_B M_B}{\rho} - x_A \frac{M_A}{\rho_A} - x_B \frac{M_B}{\rho_B}.$$

Pureté des corps. — Le phénol et le cyclohexanol ont été bidistillés sous pression réduite. Leurs points de fusion ($T_F = 40,9°$ C pour le phénol et $T_F = 25,4°$ C pour le cyclohexanol), ainsi que leurs poids spécifiques (*voir* tableau) sont en accord avec les valeurs des tables de constantes. La teneur en cyclohexanone du cylohexanol dosée par le chlorhydrate d'hydroxylamine est de l'ordre de 0,10 à 0,15 %.

Le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane ont été distillés sur perchlorate de magnésium. Leurs températures d'ébullition (respectivement 76,7 et 80,8° C) et leurs poids spécifiques (*voir* tableau) sont également en bon accord avec les données de la littérature. La teneur en aromatique du cyclohexane, déterminée par l'ultraviolet, est de l'ordre de 10^{-4}. Le dosage de l'eau par la méthode Fischer indique qu'il y en a moins de 0,01 %.

Mesures et précision des résultats. — Nous avons utilisé des picnomètres de type Sprengel et Oswald de capacité 20 à 30 ml et permettant le repérage des volumes à 0,4 µl près; l'ajustage des volumes se fait dans un thermostat au 1/100[e] de degré; les pesées ont été effectuées avec une balance au 1/10[e] de milligramme.

Un calcul d'erreur classique nous montre qu'en opérant ainsi, l'erreur relative sur le poids spécifique est 7.10^{-5} et que l'erreur absolue sur la fraction molaire de la solution (préparée par pesée) est 10^{-5}; il en résulte que l'erreur absolue sur le volume d'excès (calculée en tenant compte que les erreurs sur x_A et x_B, intervenant à la fois dans le volume réel et le volume théorique, se retranchent) est de l'ordre de 0,02 ml/mole.

Pour le système I, les volumes d'excès sont tous négatifs; si nous traçons la courbe $v^{E} = f(x_{A})$, nous observons une dissymétrie : la valeur absolue du volume d'excès croît d'abord lentement, puis passe par un maximum pour x_{A} voisin de 0,6-0,7. Cette dissymétrie est plus nette pour le système II où une partie positive est observée pour les faibles et moyennes concentrations : cette partie positive est d'autant plus importante que la température est plus élevée. Ce dernier système a également été étudié par R. P. Rastogi et K. T. Rama Varma ([1]) à 30° C : si l'allure de la courbe $v^{E} = f(x_{A})$ est la même, il y a toutefois des écarts entre leurs valeurs et les nôtres.

Système I.

Fraction molaire phénol x_{A}.	ρ(45°C) (g/ml).	v^{E}(45°C) (ml/mole).	ρ(50°C) (g/ml).	v^{E}(50°C) (ml/mole).
0,0000	1,5452$_{3}$	0	1,5355$_{0}$	0
0,0813$_{0}$	1,5092$_{4}$	−0,03	–	–
0,1571$_{9}$	1,4755$_{2}$	−0,04	1,4660$_{0}$	−0,03
0,2265$_{0}$	1,4462$_{7}$	−0,20	1,4377$_{8}$	−0,20
0,2920$_{7}$	1,4158$_{8}$	−0,22	1,4078$_{0}$	−0,21
0,3396$_{8}$	1,3941$_{9}$	−0,26	1,3864$_{9}$	−0,27
0,4363$_{4}$	1,3491$_{6}$	−0,35	1,3418$_{9}$	−0,35
0,5660$_{3}$	1,2859$_{2}$	−0,38	1,2793$_{2}$	−0,38
0,6030$_{2}$	1,2677$_{4}$	−0,38	1,2613$_{8}$	−0,40
0,7016$_{7}$	1,2178$_{1}$	−0,41	1,2118$_{5}$	−0,40
0,8631$_{8}$	1,1310$_{8}$	−0,23	1,1260$_{6}$	−0,22
1,0000	1,0544$_{3}$	0	1,0502$_{2}$	0

Système II.

Fraction molaire x_{A}. c-hexanol.	ρ(27°C) (g/ml).	v^{E}(27°C) (ml/mole).	ρ(35°C) (g/ml).	v^{E}(35°C) (ml/mole).	ρ(45°C) (g/ml).	v^{E}(45°C) (ml/mole).
0,0000	0,7719$_{5}$	0	0,7644$_{0}$	0	0,7551$_{5}$	0
0,0778$_{0}$	0,7843$_{0}$	+0,09	0,7767$_{3}$	+0,11	0,7669$_{4}$	+0,17
0,0970$_{5}$	0,7877$_{0}$	+0,08	0,7800$_{4}$	+0,10	0,7704$_{4}$	+0,15
0,1514$_{0}$	0,7965$_{6}$	+0,13	0,7889$_{7}$	+0,14	0,7793$_{5}$	+0,19
0,2528$_{4}$	0,8137$_{1}$	+0,11	0,8062$_{3}$	+0,13	0,7968$_{1}$	+0,18
0,3504$_{8}$	0,8308$_{1}$	+0,05	0,8235$_{2}$	+0,05	0,8141$_{4}$	+0,10
0,4868$_{2}$	0,8547$_{1}$	−0,03	0,8474$_{8}$	−0,01	0,8383$_{9}$	+0,03
0,5799$_{1}$	0,8710$_{5}$	−0,07	0,8639$_{4}$	−0,05	0,8550$_{7}$	−0,02
0,6908$_{4}$	0,8904$_{9}$	−0,09	0,8836$_{3}$	−0,08	0,8749$_{4}$	−0,05
0,7990$_{8}$	0,9093$_{0}$	−0,08	0,9027$_{2}$	−0,09	0,8943$_{0}$	−0,06
1,0000	0,9438$_{7}$	0	0,9375$_{1}$	0	0,9298$_{2}$	0

Il semble qu'on puisse expliquer la variation du volume d'excès avec la concentration par la superposition de deux effets :

1° R. Tacker et J. S. Rowlinson ([2]) ont montré de manière empirique qu'il y a expansion ($v^{E} > 0$) lorsque la différence des points d'ébullition des constituants du binaire est inférieure à 50° et qu'il y a contraction ($v^{E} < 0$) lorsque cette différence est supérieure à 50°, c'est-à-dire lorsque les substances ont des champs intermoléculaires différents, ce qui est notre cas.

2° Les systèmes binaires étudiés comprennent un constituant associé (phénol ou cyclohexanol) lequel se désassocie partiellement en solution, ce qui se traduit par une expansion. Cette désassociation est d'autant plus importante que la solution est plus diluée; c'est pourquoi cette partie positive n'est observée que pour des concentrations peu élevées.

Cette variation du volume d'excès avec la concentration, qu'on retrouve pour les alcools semble bien être caractéristique de systèmes binaires comprenant un constituant associé (donc de champ intermoléculaire élevé) se désassociant partiellement en solution.

(1) R. P. RASTOGI et R. T. RAMA VARMA, *J. Chem. Soc. London*, 1957, p. 2257.
(2) R. TACKER et J. S. ROWLINSON, *J. Chem. Phys.*, 22, 1952, p. 49.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Centrale des Arts et Manufactures.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de fer et d'alliages de fer très divisés par électrolyse sur cathode de mercure. Application à l'étude du carbure hexagonal de fer.* Note (*) de Mme **Paule Lesage-Bourdon** et M. **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un certain nombre d'études [(1) à (8)] ont signalé l'existence d'une phase carburée du fer, de structure hexagonale compacte, ferromagnétique. La préparation synthétique de cette phase se révèle difficile car elle se décompose rapidement dès 300°. Pour l'obtenir, il est nécessaire de carburer à basse température et d'employer un fer très réactif.

Nous avons préparé un fer très réactif par une méthode inspirée de celle qui a permis à Moissan (9) et Ferée (10) et plus tard, à Campbell (11) de préparer, par électrolyse, au laboratoire certains métaux tels que le manganèse et le chrome. L'électrolyse avec cathode de mercure d'une solution de sel ferreux donne naissance à une masse pâteuse, « solution » de fer dans le mercure. Cette masse est lavée rapidement, séchée et conservée dans l'hydrogène. Un chauffage de 100 à 150 h vers 225° dans l'hydrogène élimine le mercure et donne un fer très divisé.

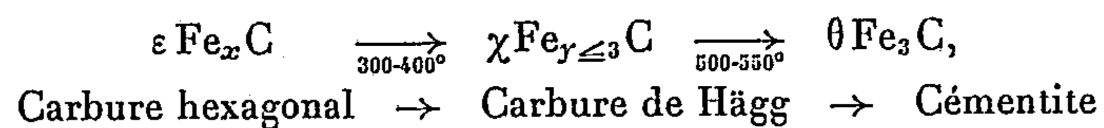
Le fer ainsi obtenu, très réactif, a permis la préparation de carbure de fer hexagonal ε. La carburation s'effectue par un mélange $CO-H_2$ (12), (13) à 170° pendant 200 à 250 h. Elle ne s'accompagne pas de dépôt de carbone pulvérulent mais malgré sa durée, elle n'est jamais complète. Il subsiste toujours une phase métallique.

Les raies de diffraction X du carbure ε sont larges, montrant que les échantillons sont microcristallisés. La largeur des raies entraîne, d'ailleurs, une certaine imprécision dans le calcul des paramètres : nous avons trouvé

$$a = 2,75_7\,\text{kX} \pm 0,005\,\text{kX},$$
$$c = 4,34_6\,\text{kX} \pm 0,005\,\text{kX},$$
$$\frac{c}{a} = 1,576.$$

La courbe d'analyse thermomagnétique (*fig.* 1) montre, à partir de 300°, une chute d'aimantation très rapide et irréversible. Un refroidissement provoqué dès le début de cette chute montre bien cette irréversibilité : apparaît, en effet (courbe 1) à 250° le point de Curie du carbure de Hägg. La chute d'aimantation irréversible observée ne correspond donc pas au passage du carbure hexagonal par son point de Curie; elle est due à la décomposition du carbure hexagonal ferromagnétique en carbure de Hägg paramagnétique à cette température. Si le chauffage se poursuit jusque 600° (courbe 2), le carbure de Hägg se décompose à son tour en cémentite : au refroidissement apparaît seul le point de Curie de la cémentite à 215°.

L'analyse aux rayons X confirme l'évolution thermique suivant le processus :



$$\varepsilon\,\mathrm{Fe}_x\mathrm{C} \xrightarrow[300\text{-}400°]{} \chi\,\mathrm{Fe}_{y\leq 3}\mathrm{C} \xrightarrow[500\text{-}550°]{} \theta\,\mathrm{Fe}_3\mathrm{C},$$

Carbure hexagonal → Carbure de Hägg → Cémentite

La même méthode d'électrolyse qui conduit à un fer très divisé s'applique à la préparation d'alliages de fer très réactifs. La décharge simultanée

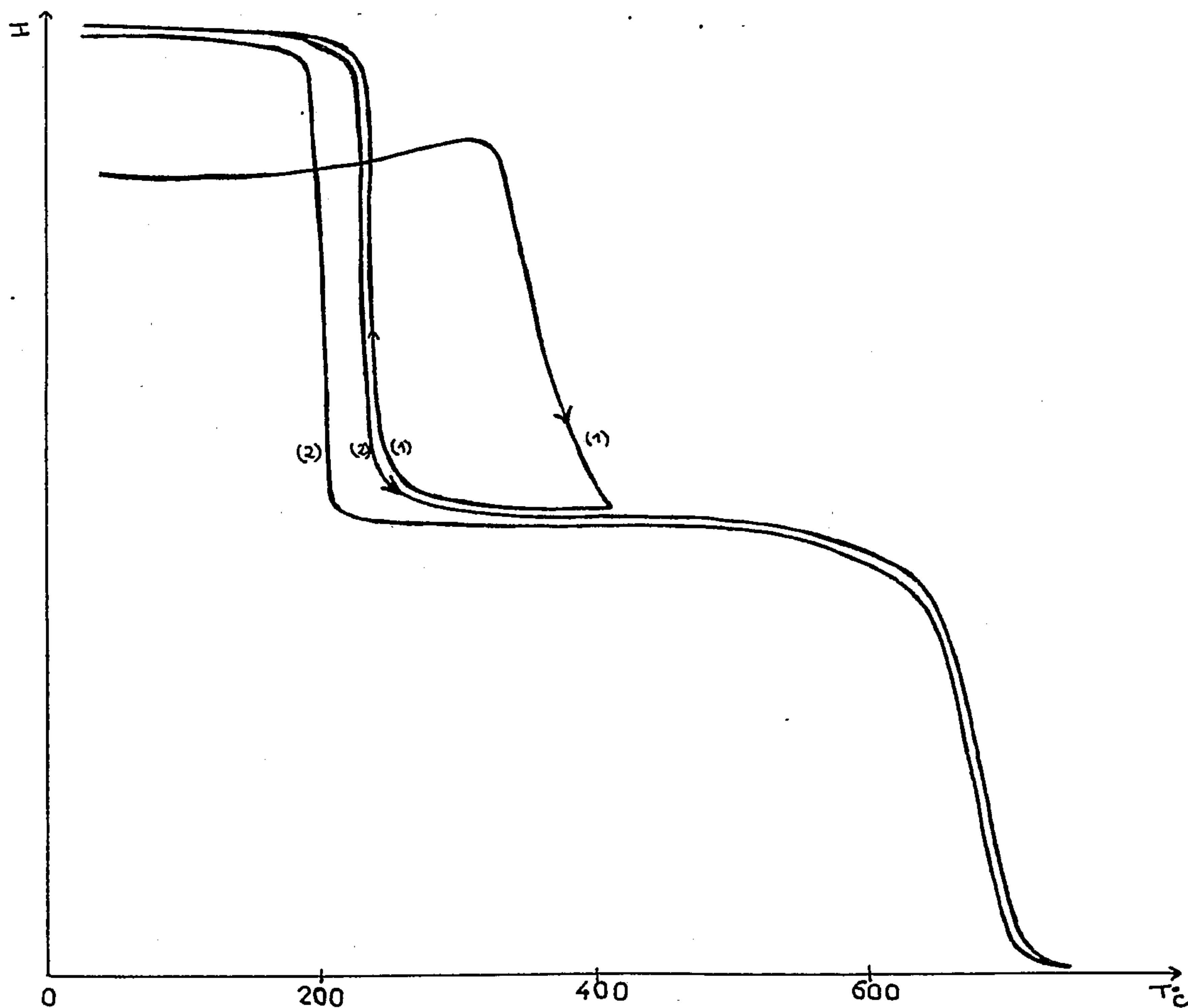


FIGURE 1 : ANALYSE THERMOMAGNÉTIQUE DU PRODUIT CARBURÉ A 170°C

sur une cathode de mercure d'ions Fe^{2+} et d'ions Mn^{2+} ou Ni^{2+} ou Cu^{2+} ou Co^{2+} donne un « amalgame » mixte des deux métaux qui, traité comme précédemment, donne des ferroalliages finement divisés et homogènes. La carburation de Fe-Mn, Fe-Ni, Fe-Mo ainsi obtenus conduit à des échantillons de carbure hexagonal dont les propriétés ne semblent pas affectées par le manganèse, le nickel ou le molybdène.

Il semble que les stabilisants de la cémentite et du carbure de Hägg (Mn, Mo) n'aient pas le même effet sur le carbure hexagonal. On est conduit à penser que le carbure hexagonal n'est pas une phase semi-métallique mais

doit être regardée comme une insertion de carbone dans une structure hexagonale compacte de fer.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(1) D. HEIDENREICH, L. STURKEY et H. L. WOODS, *Nature*, 157, 1946, p. 518.
(2) K. H. JACK, *J. Iron Steel Inst.*, 169, 1951, p. 26.
(3) E. M. COHN, L. J. E. HOFER et W. C. PEEBLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 189.
(4) H. PICHLER et H. MERKEL, *U. S. Bureau of Mines*, 1949, Tech. Paper 718.
(5) J. POMEY, *Rev. Met.*, 55, 1958, p. 627.
(6) B. A. APAEV, *Metallovyedenie i obrabotka metallov*, 1, 1957, p. 2.
(7) T. SATO et T. NISHIZAWA, *Nippon Kinzoku Gakkaï-Shi*, 21, n° 6, 1957, p. 418.
(8) S. OKETANI et S. NAGAKURA, *Nippon Kinzoku Gakkaï-Shi*, 20, n° 8, 1956, p. 460.
(9) H. MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, 4, 1905, p. 491.
(10) M. J. FERÉE, *Thèse*, Nancy, 1899.
(11) A. N. CAMPBELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 1713.
(12) J. DRAIN et A. MICHEL, *Rev. Met.*, 49, 1952, p. 114.
(13) R. BRIDELLE et A. MICHEL, *Rev. Met.*, 50, 1953, p. 410.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation des chlorures métalliques,* in statu nascendi, *comme catalyseurs de sulfuration. Sur les polysulfures naphtaléniques.* Note (*) de MM. **Alexandre A. F. Damanski** et **Zlatko (Jakov) Binenfeld**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du chlorure S_2Cl_2, en présence de Bi, Sb et Sn permet de préparer un certain nombre de dérivés sulfurés à partir des hydrocarbures aromatiques correspondants. On a synthétisé ainsi, à partir du naphtalène, deux isomères $C_{70}H_{44}S_{12}$. Il s'agit de polysulfures naphtaléniques dont les naphtyles sont reliés par deux atomes de soufre en position β, β'.

L'un des auteurs a démontré, dans un travail antérieur ([1]), l'action de S_2Cl_2 sur certains hydrocarbures aromatiques en présence de Bi, Sb et Sn. Pendant les réactions, les chlorures de ces éléments se forment *in statu nascendi*; ces chlorures peuvent présenter une activité catalytique plus forte et en même temps plus spécifique que $BiCl_3$, $SnCl_4$ et $SbCl_5$ qui sont les catalyseurs de la réaction de Friedel et Crafts. Les études en cours visent à étendre l'application, *in statu nascendi*, d'autres chlorures à d'autres réactions chimiques.

Mode d'obtention. — Dans un appareil rodé, dont le réfrigérant à reflux est muni d'un agitateur, on chauffe lentement, au bain-marie à 50-60°, 16 g de naphtalène dans 40 ml de $CHCl_3$, avec 13 mg de Sb ou 22,4 mg de Bi ou 11,7 mg de Sn en poudre. On ajoute ensuite, goutte à goutte, 1 ml de S_2Cl_2 dissous dans 5 ml de $CHCl_3$, tout en maintenant le mélange réactionnel pendant 4 h à 60°. La solution prend une coloration vert olive foncé. Le mélange est alors abandonné pendant une vingtaine d'heures à la température du laboratoire. Puis, on introduit sous agitation 3,25 ml de S_2Cl_2 dissous dans 5 ml de $CHCl_3$, et l'on maintient la température à 60° pendant 1 h. On élimine, sous vide léger, HCl qui s'est formé dans la première et la seconde phase de la réaction. On évapore ensuite $CHCl_3$ au bain-marie. Le résidu est dissous de nouveau dans $CHCl_3$ et filtré. On concentre la solution limpide sous vide, jusqu'à faible volume et l'on y ajoute de l'éther de pétrole. Le précipité formé est filtré, lavé à l'éther de pétrole et essoré à fond, puis dissous dans $CHCl_3$. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le résidu ne se résinifie plus à la température de 90°. Le produit ainsi obtenu contient, outre le catalyseur employé, les deux isomères F 95-97° et F 109-111°. Leur séparation peut être effectuée par différence de solubilité ou par précipitation sélective. On sépare 4,2 g de ces substances.

Avec le système de solvants toluène saturé d'eau et éther de pétrole saturé d'eau, en utilisant le papier Watmann n° 1 à la température de 22-24°, et en développant pendant 4 h, il est possible de séparer du produit brut le mélange des substances F 95-97° et F 109-111° qui ont le même R_f.

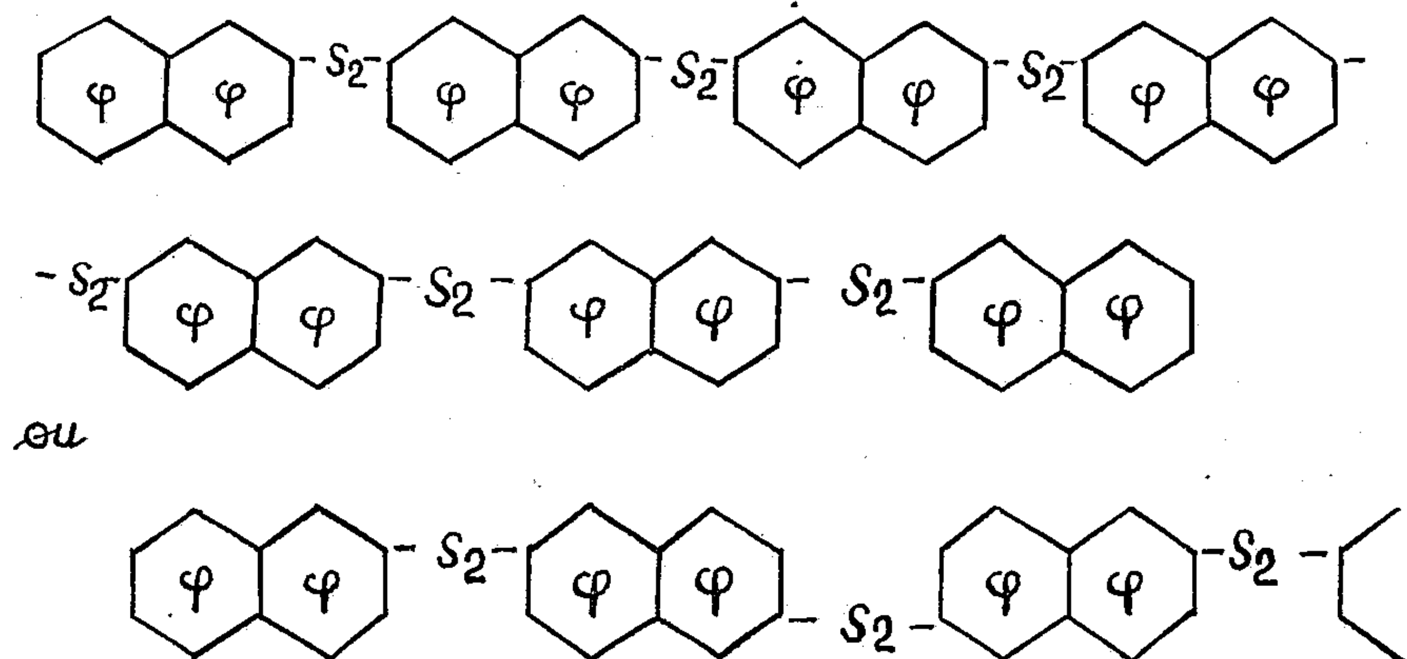
La séparation de ces isomères se fait par la méthode déjà citée, c'est-à-dire par précipitation sélective.

Le poids moléculaire (1252-1361) de ces substances a été déterminé par la méthode de Rast avec du camphre resublimé, F 176°. La constante cryométrique a été déterminée à l'aide du naphtalène resublimé (K = 39 800).

Analyse : formule brute $C_{70}H_{44}S_{12}$, P. M. 1268, calculé %, C 66,2; H 3,4; S 30,3; trouvé %, C 65,4-65,7; H 3,3-3,7; S 29,8-30,5.

On a constaté que le soufre ne se sépare pas, même après une année. L'étude du spectre infrarouge a mis en évidence la substitution en position β par la disposition des bandes : à 758, 823 et 891 cm^{-1} (13,20, 12,15 et 11,23 μ). Ces deux substances amorphes ont des propriétés paramagnétiques marquées, elles sont solubles dans $CHCl_3$ et dans CS_2, moins solubles dans la pyridine et dans $CH_2Cl—CH_2Cl$, et sont complètement insolubles dans l'acétone, l'éther, l'éther de pétrole et l'éthanol.

Plusieurs combinaisons de la structure des polysulfures de naphtyles sont possibles, suivant les liaisons β, β' :



Ces substances ne contiennent ni naphtalène, ni soufre libre (F. Feigl), ni catalyseurs même à l'état de traces.

La structure bisulfure —S(=S)— est ici exclue, car un tel bisulfure se décomposerait facilement en libérant du soufre.

(*) Séance du 12 octobre 1959.

(1) A. F. Damanski et K. D. Kostić, *Bull. Soc. Chim.* (Belgrade), 12, 1947, p. 243; 13, 1948, p. 209; 1897-1947, 1954, p. 65.

(*Faculté de Pharmacie de Belgrade.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation du dinitrile et de l'acide tétraphénylglutarique.* Note de M. **Jean Décombe**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le but de compléter notre étude sur le comportement des magnésiens vis-à-vis des dinitriles-1.5 ([1]), nous nous sommes proposé de préparer des dérivés $\alpha.\alpha'$-disubstitués et α-α'-tétrasubstitués du nitrile glutarique. Toutes les méthodes mises en jeu jusqu'à présent pour obtenir des dérivés alcoylés ont échoué. Seul le dinitrile diphénylglutarique peut être préparé très aisément par action de l'iodure de méthylène sur le nitrile phénylacétique sodé ([2]). Mais lorsqu'on cherche à appliquer la même méthode au nitrile diphénylacétique, on obtient un résultat curieux, à savoir : la formation du nitrile iodométhyldiphénylacétique, lequel ne se condense pas avec le nitrile diphénylacétique sodé ([3]).

Nous avons essayé également de condenser le nitrile diphénylacétique, dont un atome d'hydrogène en α possède une grande mobilité, avec le formaldéhyde sous forme de formol ou de trioxyméthylène en présence des agents les plus divers. Les résultats furent toujours négatifs.

Nous venons d'atteindre le but cherché en remplaçant le formaldéhyde par son acétal diéthylique. Le mode opératoire n'est pas indifférent. La préparation du diphénylacétonitrile sodé au moyen du sodium pulvérulent dans le benzène ne donne que des rendements insignifiants. On obtient de meilleurs résultats en sodant le mononitrile avec de l'éthylate de sodium dans l'alcool. Il suffit alors d'ajouter la quantité calculée de diéthylformal et de chauffer 10 à 15 h à reflux. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans l'eau froide, ce qui donne lieu à une abondante cristallisation. Le précipité sec est mis à digérer dans du toluène anhydre qui en dissout une grande partie. La fraction soluble est constituée par du nitrile n'ayant pas réagi. La fraction insoluble fond, après cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool, à 166°,5 et donne les résultats analytiques suivants : N 7,05 %; H 5,80 %; C 86,85 % (calculé % pour $C_{29}H_{22}N_2$, N 7,03; H 5,52; C 87,43).

Les rendements obtenus varient entre 14 et 33 %. Les meilleurs sont ceux qui correspondent aux manipulations effectuées sur les plus petites quantités de substances. Pour des quantités importantes, il faudrait prolonger le chauffage au-delà des limites ordinairement acceptables.

Malgré les soins apportés pour travailler en milieu rigoureusement anhydre, on trouve toujours dans les eaux mères alcalines une petite quantité d'acide tétraphénylglutarique qu'on isole par acidification. C'est un solide fondant après cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool, à 136-137°. On l'obtient dans de meilleures conditions en traitant le dinitrile par la potasse alcoolique; mais l'hydrolyse est toujours laborieuse.

Après 10 h de chauffage on n'a transformé que 26 % du dinitrile. L'analyse de l'acide a donné les chiffres suivants : H 5,71 %; C 79,24 % (calculé % pour $C_{29}H_{24}O_4$, H 5,50; C 79,81).

Ni le dinitrile, ni le diacide tétraphénylglutarique n'ont été jusqu'à présent décrits dans la littérature.

Ce dinitrile présente une propriété tout à fait inattendue : il donne un abondant dégagement d'éthane avec le bromure d'éthylmagnésium. Or, c'est ce que nous cherchions à éviter en substituant les atomes d'hydrogène mobiles en α de la fonction nitrile. Cette observation est d'autant plus surprenante que le dinitrile $\alpha.\alpha'$-diphénylglutarique, qui possède encore un atome d'hydrogène en α de chaque fonction, ne donne pas de dégagement d'hydrocarbure dans ces conditions, comme le faisait le nitrile glutarique (4).

On est ainsi conduit à conclure que dans le passage du dérivé diphénylé au dérivé tétraphénylé les atomes d'hydrogène du carbone central, bien que placés en β des fonctions nitriles sont devenus mobiles. Nous ne pensons pas qu'un tel fait ait été jamais signalé. Il faut admettre qu'il est dû au caractère très fortement électronégatif des radicaux cyanodiphénylméthyle qui entourent le groupement méthylénique. La construction de la molécule au moyen des modèles de Stuart donne à penser également que la molécule pourrait être activée par des modifications des angles valenciels du carbone médian.

Nous nous proposons de poursuivre cette étude.

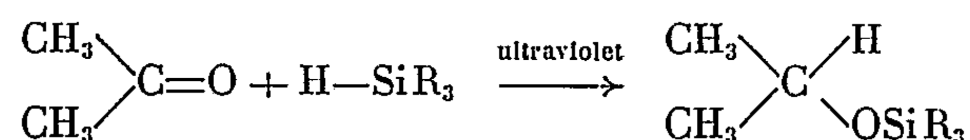
(1) J. DÉCOMBE, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2542 et 237, 1953, p. 269.
(2) ZELINSKY et FELDMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, 22, 1889, p. 288.
(3) Mlle M. PRÉTOT, *Thèse*, Dijon, 1958, p. 34.
(4) Mlle M. PRÉTOT et J. DÉCOMBE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1512.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANOSILICIQUE. — *Sur la réactivité de quelques cétones avec des hydrogénosilanes.* Note (*) de MM. **Raymond Calas**, **Norbert Duffaut** et Mlle **Colette Bardot**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont montré que la facilité de fixation de silanes Σ_3Si—H sur les dérivés monosubstitués de l'acétone dépend de l'effet inductif des substituants, par rapport auquel l'effet stérique paraît faible.

Le trichlorosilane et le triphénylsilane se fixent facilement sur l'acétone par irradiation aux rayonnements ultraviolets, suivant ([1]) :



Le tableau I ci-dessous montre que la réactivité de diverses cétones, dérivées de l'acétone par substitution à l'hydrogène d'un atome ou d'un groupe organique, varie dans des limites extrêmement larges.

Par scission homolytique, la molécule R_3Si—H donne le radical R_3Si, qui a tendance à se fixer sur l'oxygène, zone négative de la molécule de cétone. L'introduction d'un substituant va modifier la polarisation du carbonyle. L'effet stérique paraît secondaire dans ces cétones, le substituant étant toujours séparé du carbonyle par un groupe méthylénique.

Dans tous les cas envisagés, les substituants possèdent un effet (— I) ce qui entraîne une diminution de la polarisation du carbonyle; il est donc normal que la fixation des hydrogénosilanes se fasse moins facilement ou pas du tout.

Tableau I.

Cétone étudiée.	Hydrogénosilane fixé.	Temps d'irradiation (h).	Rdt % en alcoxysilane correspondant.
$CH_3-CO-CH_3$	$HSiCl_3$	1	95
$Cl-CH_2-CO-CH_3$	$HSiCl_3$	40	0
$CH_3-CO-OCH_2-CO-CH_3$	$HSiCl_3$	40	0
$C_2H_5O-CO-CH_2-CO-CH_3$ (*)	$HSi(C_6H_5)_3$	48	50
$\varphi-CH_2-CO-CH_3$	$HSiCl_3$	40	83

(*) Nous avons dû utiliser le triphénylsilane qui s'additionne plus difficilement aux cétones que le trichlorosilane ([1]), car celui-ci réagit sur l'hydrogène mobile.

Si l'on apprécie cet effet inductif d'après les constantes de dissociation des acides acétiques substitués correspondants (tableau II), on voit que la vitesse de réaction varie en sens inverse de la valeur absolue de cet effet.

TABLEAU II.

Acide.	$Ka.10^5$.
CH_3-COOH	1,75
$Cl-CH_2-COOH$	155
$CH_3-C(=O)-OCH_2COOH$	122
$C_2H_5O-C(=O)-CH_2COOH$	45
$\varphi-CH_2-COOH$	4,88

Le tableau III indique les résultats observés au cours de la fixation du trichlorosilane sur les cétones encombrées.

TABLEAU III.

Cétone étudiée.	Temps d'irradiation (h).	Rdt % en alcoxysilane correspondant
$C_6H_{11}-C(=O)-CH_3$	1	95
$(CH_3)_3C-C(=O)-CH_3$	1	95
$(CH_3)_3C-C(=O)-C(CH_3)_3$	1	93

Il apparaît que le facteur stérique ne joue pas un rôle déterminant au cours de cette fixation. Même sur la pivalone, pourtant fortement encombrée, où l'hyperconjugaison n'existe plus, la fixation se fait très facilement. L'effet inductif (+ 1) des groupements CH_3 doit favoriser la réaction.

Les caractéristiques des alcoxysilanes synthétisés au cours de cette étude sont :

Triphénylsiloxy-3 butanoate d'éthyle, F 85°. Analyse : $C_{24}H_{26}O_3Si$, calculé %, C 73,84; H 6,66; Si 7,17; trouvé %, C 73,78; H 6,76; Si 6,95.

Phényl-1 propoxy-2 trichlorosilane : $É_{15}$ 132°, n_D^{20} 1,4870, d_4^{20} 1,2259. Analyse : $C_9H_{11}OCl_3Si$, calculé %, Cl 39,8; Si 10,4; trouvé %, Cl 39,2; Si 10,6.

Cyclohexyl-1 éthoxy-1 trichlorosilane : $É_{27}$ 115-116°, n_D^{20} 1,4570, d_4^{20} 1,1918. Analyse : $C_8H_{15}OCl_3Si$, calculé %, Cl 40,7; trouvé %, Cl 40,0.

Diméthyl-2.2 butoxy-3 trichlorosilane : $É_{20}$ 64-65°, n_D^{20} 1,4240, d_4^{20} 1,1427 Analyse : $C_6H_{13}OCl_3Si$, calculé %, Cl 45,2; trouvé %, Cl 44,8.

Tétraméthyl-2.2.4.4 pentoxy-3 trichlorosilane : $É_{760}$ 218-220°, F 37°. Analyse : $C_9H_{19}OCl_3Si$, calculé %, Cl 38,4; Si 10,1; trouvé %, Cl 38,2; Si 10,3.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(1) R. CALAS et N. DUFFAUT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 906.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Bordeaux.)

GÉOLOGIE. — *Les séries continentales intercalaires du Fezzan nord-occidental (Libye), leur âge et leurs corrélations.* Note (*) de M. **Jean Philippe Lefranc**, transmise par M. Charles Jacob.

Dans le Nord-Ouest du Fezzan, les terrains du Continental intercalaire se répartissent en trois séries, de trois formations chacune, qu'on peut dater du Trias-Lias, du Jurassique et du Crétacé inférieur grâce aux renseignements conjugués des corrélations de faciès, de fossiles et de contre-coups orogéniques avec les régions voisines (Sud tunisien, Tripolitaine, forages du Bas-Sahara).

Le Continental intercalaire du Fezzan nord-occidental (Djoua de l'Est) se place géographiquement à mi-chemin des dépôts mésozoïques continentaux du Sahara central (Méguiden, Gourara, Touat, Tidikelt, Djoua occidental) et de la série secondaire de la Djeffara sud-tunisienne et tripolitaine. Il occupe donc une place de choix pour la compréhension des séries similaires traversées par les forages du Bas-Sahara.

J'ai déjà donné (1) la succession stratigraphique des séries intercalaires qui affleurent au quart Nord-Ouest du Fezzan. Elle se schématise ainsi : au-dessus des terrains primaires, une discordance précède les dépôts de trois séries secondaires de type continental, séparées l'une de l'autre par une lacune et par une discordance légère; la dernière série passe progressivement au Cénomanien supérieur marin.

Cet ensemble de sédiments, épais de 350 à 400 m, n'a livré jusqu'à présent que peu de fossiles sur le territoire libyen. Ceux-ci restent insuffisants pour attribuer un âge précis aux différents termes des séries intercalaires du Fezzan nord-occidental.

Les Stégocéphales (Capitosauridés) signalés par Boureau, Claracq et Nougarède (1957) et étudiés par Lehman (1957) sont des fossiles importants : recueillis au sommet du Zarzaïtine inférieur, mais à 30 km à l'Ouest de la frontière saharo-libyenne, ils confèrent un âge triasique certain aux grès et argiles de l'Adrar Ben Dr'ich. De même, une trouvaille plus récente, également faite un peu à l'Ouest de la frontière et à une centaine de mètres plus haut dans la série, a permis à A.-F. de Lapparent, Claracq et Nougarède (2) de faire état d'un Dinosaurien théropode habituellement connu du Trias supérieur et du Lias inférieur.

Mais les autres fossiles sont d'un moindre secours. *Weichselia*, une Ptéridophyte, indique tout au plus un âge compris entre Bathonien et Albien (3) pour les Séries de Taouratine et du Djoua où on la rencontre. Il est vrai que Boureau et Caillon (4), étudiant les Végétaux recueillis près d'I-n-Amenas, en ont conclu que cette flore ne contredit en rien l'âge jurassique avancé par l'un d'eux précédemment pour le Taouratine. Dans la même série, parmi les Vertébrés des grès terminaux, existent des formes dont on peut reconnaître le genre mais non déterminer l'espèce, ainsi que des espèces qu'on retrouve à d'autres niveaux du Continental intercalaire. En défi-

nitive, d'après l'ensemble de ses Vertébrés, le Taouratine offre une nette parenté avec les couches à ossements de la fin du Jurassique et du début du Crétacé de Tunisie méridionale et de Tripolitaine.

Les Poissons provenant du second terme (argile à gypse) de la Série du Djoua marquent un âge crétacé plus élevé, albien sans doute. Des genres comme *Enchodus*, *Ancistrodon* et *Ptychodus* y paraissent, à côté des *Onchopristis*, *Lepidotus* et *Ceratodus* déjà présents à la fin du Taouratine. La découverte de Bivalves, à 25 km à l'Ouest d'I-n-Nahia, dans le « calcaire isabelle » qui précède la couche à ossements albiens, devrait renforcer cette opinion si l'on est bien en présence de petites formes de *Nucula ovata*. Dans les calcaires à oolithes d'I-n-Azar abondent les Exogyres, probablement *E. lateralis*, mais on ne saurait se fier à un aussi médiocre fossile.

Tableau I.

UNITÉS STRATIGRAPHIQUES DU FEZZAN NORD-OCCIDENTAL			FORMATIONS CONTEMPORAINES DE LA DJEFFARA	FORMATIONS CONTEMPORAINES DU BAS-SAHARA
SÉRIE HAMADIENNE commençant par le CENOMANIEN MARIN			CENOMANIEN MARIN	CENOMANIEN MARIN
CONTINENTAL INTERCALAIRE	SÉRIE DU DJOUA	calcaire à oolithes, argile à gypse, os. calcaire isabelle, marne sableuse.	calcaire marneux, argile, gravier à os. calcaire gréseux brun, argile sableuse, grès.	argile versicolore, grès fin. dolomie beige, cristalline.
		discordance	*discordance*	?
	SÉRIE DE TAOURATINE	grès à bois et os, argile sableuse. argile multicolore, lentilles de grès. grès tendre, argile sableuse.	grès à bois et os, marne sableuse, calcaire. grès à végétaux, argile, marne, calcaire. marne à gypse, bois, sable et calcaire.	argile versicolore, lignite. argile versicolore, à dolomie et grès. argile versicolore, marne noire, lignite.
		lacune et discordance	*plissements matmatiens*	?
	SÉRIE DE ZARZAÏTINE	argile, sable et dolomie. calcaire sublithographique gris à silex. argile et grès rouge.	calcaire marneux, argile, gypse, anhydrite, dolomie. calcaire gris dolomitique à passées cherteuses. gres rouge, argile rouge.	calcaire dolomitique, marne et anhydrite. sel, gypse, anhydrite. argile et dolomie. argile rouge.
		lacune et discordance	*phase palatine*	?
SÉRIE POST-TASSILIENNE finissant par le GRÈS DE TIG'ENTOURINE			PERMIEN MARIN	GRÈS PALÉOZOÏQUE

Je pense donc qu'il y a lieu d'étayer de tels arguments paléontologiques, parfois démonstratifs, parfois discutables, par un surcroît de preuves tirées des corrélations stratigraphiques, lithologiques et orogéniques. Celles-ci viendront corroborer, en les précisant, les éléments chronologiques déjà fournis par les fossiles.

On peut constater, à l'examen de leurs formations groupées sur le tableau synoptique ci-joint, la réelle correspondance que présentent les séries continentales intercalaires du Fezzan nord-occidental avec les formations mésozoïques de la Djeffara sud-tunisienne (d'après G. Castany) [5] et tripolitaine (d'après A. Christie) [6] et également avec les couches traver-

sées dans le Bas-Sahara par le forage Md 1-Hassi Messaoud (d'après C. Delclaud, I. Ortynski et A. Perrodon) (7).

Dès lors, il semble qu'on puisse proposer un âge plus précis pour chacune des formations du Continental intercalaire.

TABLEAU II.

SÉRIE DU DJOUA	argiles à gypse et oolithes d'I-n-Azar	CENOMANIEN INFÉRIEUR
	argile sableuse à Enchodus, etc...	ALBIEN
	calcaire grossier ("calcaire isabelle")	BARREMO-APTIEN
	argile sableuse et calcaire détritique	WEALDIEN
SÉRIE DE TAOURATINE	grès grossier et quartzite à Ceratodus	KIMMERIDGIEN-PORTLANDIEN
	argile multicolore et "grès ferraille"	CALLOVIEN à SEQUANIEN
	grès tendre à passées d'argile	DOGGER SUPÉRIEUR
		(*lacune du* DOGGER INFÉRIEUR)
SÉRIE DE ZARZAÏTINE	argile et dolomie des Teknioiune	KEUPER-LIAS
	calcaire gris du Zarzaïtine	MUSCHELKALK
	argile et grès de l'Adrar Ben Dr'ich	GRÈS BIGARRÉ

En l'état actuel de nos connaissances, il convient de limiter ces attributions d'âge aux seules séries intercalaires du Nord-Ouest du Fezzan. Des études complémentaires permettront de les améliorer, de les corriger peut-être et de les étendre au Continental intercalaire d'autres régions.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1360.

(2) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2399.

(3) E. BOUREAU et A.-F. DE LAPPARENT, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1951, p. 108.

(4) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2173.

(5) *Carte géologique de la Tunisie au* 500 000e. *Notice explicative*, Tunis, 1953.

(6) *Geology of the Garian map-area, Tripolitania*, United Nations, Mission in Libya, LIB/TA.23, Tripoli, 1954.

(7) *Les découvertes de Hassi Messaoud et de Hassi R'mel dans le Sahara septentrional. IIIe Congrès National du Pétrole français*, Pau, 1957.

(*Centre de Recherches Sahariennes, C. N. R. S., Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence d'assises carbonifères dans le massif paléozoïque interne du Rif.* Note de M. **Yves Milliard**, présentée par M. Paul Fallot.

La découverte dans des calcaires, de Foraminifères, Algues et Polypiers permet de prouver l'existence du Carbonifère, sans doute du Viséen supérieur-Namurien inférieur dans le massif paléozoïque interne du Rif. Un conglomérat polygénique surmonte ces calcaires et montrerait l'existence, dans le Paléozoïque rifain, d'une phase tectonique à peu près contemporaine de la phase sudète.

Si des découvertes de plantes dont l'aspect évoquait le Dévonien supérieur et le Culm, avaient incité M. P. Fallot (1) à prévoir l'existence du Carbonifère inférieur dans le massif paléozoïque interne du Rif, aucune flore ou faune caractéristique ne permettait d'y affirmer la présence d'assises de cette période.

Or, deux gisements fossilifères ont été découverts dans des calcaires, l'un sur la côte méditerranéenne au Sud-Est de Tétouan, entre les oueds Tiguissas et M'Ter, à Punta Jaegerschmidt, l'autre à 7 km au Sud-Est de Tétouan dans le massif des Beni Hozmar.

A Punta Jaegerschmidt ($x = 154,2$; $y = 84,3$; carte au 1/50 000e, Gomara 5_c) lors d'une tournée effectuée avec MM. J. Agard et J. Destombes, nous avons pu observer, reposant sur un flysch schisto-gréseux riche en bancs de *calizas alabeadas*, la série suivante, de bas en haut :

— calcaires récifaux, gris bleu (8 à 10 m), à Encrines, Foraminifères et Polypiers;

— schistes argileux, gris-verdâtre (5 à 6 m), avec intercalation d'un banc de calcaire blanc à patine rousse de 1 m d'épaisseur;

— conglomérat polygénique verdâtre à matériel granitique, gneissique et paléozoïque dont l'épaisseur visible est d'environ 30 m.

Dans les Beni Hozmar, à Koudiat Fersiouent ($x = 519,4$; $y = 681, 9$; carte américaine au 1/50 000e, feuille Tétouan) la séquence stratigraphique est analogue à la précédente, mais le conglomérat, dont la limite supérieure est ici visible, varie de 50 à 150 m d'épaisseur; il est surmonté par un ensemble de schistes et de grès, parfois micacés, gris-verdâtres, sur lesquels le Permien gréso-conglomératique rouge est transgressif (2). Les calcaires et conglomérats reposent ici sur une série schisteuse dont la base est en partie gothlandienne (calcaires à orthocères).

Les calcaires sont en cours d'étude chez MM. M. Lys et P. Semenoff qui ont bien voulu nous apporter leur précieux concours, respectivement pour l'étude des Foraminifères et pour celle des Polypiers. D'ores et déjà les calcaires de Punta Jaegerschmidt leur ont livré des *Endothyra* à grandes loges et crochets bien développés, des Paleotextularidæ, des Algues (fragments de *Koninckopora*), de nombreux échantillons de *Lonsdaleia* Mac Coy,

Polypier colonial branchu, deux espèces d'un Polypier de la famille des Aulophyllidæ (*Carniaphyllum* ou genre voisin) et une forme simple de la famille des Polycoelidæ. Le gisement de Koudiat Fersiouent a livré des Aulophyllidæ et des *Endothyra* plectogyroïdes à épaisse paroi.

Les Foraminifères et Algues indiquent un âge viséen supérieur-namurien inférieur. Le genre *Lonsdaleia*, exclusivement carbonifère, est surtout répandu au Viséen-Namurien, mais en Afrique du Nord, il n'apparaît pas avant le Viséen supérieur. Les Aulophyllidæ ont à peu près la même répartition. Les calcaires, certainement carbonifères, datent donc probablement du Viséen supérieur-Namurien inférieur.

D'autres gisements dans des calcaires ont été découverts dans le synclinal carbonifère des Beni Hozmar, à la base des conglomérats. Ces derniers affleurent en de nombreux points du massif paléozoïque interne du Rif, au Nord de Tétouan, par exemple à Dar Esquiri ($x = 521,4$; $y = 695,2$; carte au 1/50 000e, Tétouan), dans la région de Oued el Lil et de Belouasène, à Koudiat Rauda ($x = 512,4$; $y = 708,8$; feuille Ceuta). Ils sont parfois surmontés, comme dans les Beni Hozmar, par une série gréso-schisteuse verdâtre qui n'a encore livré aucun fossile. Les conglomérats polygéniques contiennent des galets de quartz, de roches granitiques, de gneiss, de roches des séries paléozoïques antérieures et en particulier de calcaires à Polypiers. Cependant à Koudiat Rauda et Dar Esquiri ces calcaires forment localement, dans les niveaux de base, le ciment du conglomérat sans intercalation de schistes argileux comme à Punta Jaegerschmidt. Les calcaires ont livré à Koudiat Rauda, outre des Encrines, des Fenestellidæ, des *Paleotextularia* et des Endothyridæ à loges nombreuses et petites. Ce conglomérat paraît donc subcontemporain ou immédiatement postérieur aux calcaires.

Dans le domaine paléozoïque kabylo-bético-rifain, le Carbonifère est déjà connu en Andalousie où M. Blumenthal [3] et P. Michelau [4], ont signalé l'existence d'un épais conglomérat, dit conglomérat de Marbella, à matériel cristallin, quartzeux, métamorphique et paléozoïque. Des galets de calcaires ont livré à M. Blumenthal des coraux du Dévonien moyen et supérieur, et à P. Michelau, des Polypiers du Carbonifère inférieur. Ce conglomérat, considéré comme post-viséen, paraît être l'analogue du conglomérat de Punta Jaegerschmidt.

En Algérie au contraire, il semble d'après M. M. Durand-Delga [5] que le Carbonifère demeure inconnu dans la chaîne numidique, tandis que dans l'Algérie tellienne, il « n'est connu, très mal au surplus, que dans le Djurdjura ».

Dans d'autres régions du Maroc, les faciès calcaires du Viséen supérieur sont bien connus, parfois surmontés par des niveaux conglomératiques [6].

Si, dans le massif paléozoïque interne du Rif, on ne peut encore dater avec certitude le conglomérat de Punta Jaegerschmidt, il paraît vraisemblable de lui attribuer un âge namurien inférieur ou immédiatement

postérieur. Il serait sensiblement contemporain de la phase sudète de H. Stille. Surmonté par une série schisto-gréseuse à fortes influences continentales, il est le témoin de l'existence de terres émergées, voisines, où des roches granitiques et métamorphiques accompagnaient les formations sédimentaires paléozoïques. La trace dans le massif paléozoïque interne du Rif de mouvements hercyniens antérieurs à ceux précédemment signalés (²) est ainsi mise en évidence.

(¹) *Notes et M. Serv. géol. Maroc*, n° 40, 1937.
(²) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1051.
(³) *B. Inst. géol. y min. de España*, 62, 1949, p. 2-193.
(⁴) *Das Palaeozoikum der Betischen Ketten N-W von Malaga* (Diss. Univ. Berlid, 1942).
(⁵) *B. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 24, 1955.
(⁶) G. Choubert, *Notes Serv. géol. Maroc*, n° 83, 1951, p. 9-78.

(*Service géologique du Maroc.*)

GÉOLOGIE. — *Présence de scheelite et de molybdénite dans le granite de Flamanville et son auréole de contact.* Note de MM. **Louis Chauris**, **Jean Lougnon** et **Robert Moussu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le granite de Flamanville (Manche) et son auréole de contact ont déjà retenu l'attention de plusieurs auteurs [1], [2]. La présence possible de scheelite et de molybdénite dans les skarns (tactites) résultant du métamorphisme de contact des calcaires dévoniens (Coblencien), nous a incité à examiner, à notre tour, le contact du granite, le long de la côte, entre le port de Dielette et l'anse de Sciotot. Cette étude a révélé l'existence d'une minéralisation en scheelite et en molybdénite, non seulement dans les tactites, mais dans le granite lui-même; elle a permis, par ailleurs, de préciser la minéralisation B. G. P. C., déjà connue à proximité du granite.

1. *Minéralisation dans le granite.* — Le granite de Flamanville, gris rougeâtre, contient de gros cristaux de microcline; selon E. Jérémine, il tend vers la granodiorite [2].

La scheelite, en cristaux dépassant parfois 1 cm, est localement abondante; elle forme des placages discontinus développés suivant des fissures étroites. Ce type est visible sur la côte, en particulier à l'Ouest de Flamanville. Localement, le granite renferme un peu de molybdénite.

La scheelite et la molybdénite se rencontrent aussi dans des filonnets quartzeux du granite. La molybdénite se présente en mouches de l'ordre du millimètre, assez répandues. Elle est souvent incluse dans des cristaux de scheelite qui présentent alors aux rayons ultraviolets une fluorescence jaunâtre (seyrigite). Dans le quartz, la molybdénite se présente en lames aux extrémités ramifiées ou en lamelles tendant à une disposition annulaire.

2. *Minéralisation dans les tactites.* — Au contact du granite, les calcaires dévoniens sont transformés en skarns pyroxéniques (pyroxène de la série diopside-hédenbergite, plagioclase basique, sphène) et en grenatites (grenats pœciloblastiques). Localement, ces tactites sont minéralisées en magnétite, scheelite, molybdénite, pyrrhotite, pyrite et chalcopyrite. Les échantillons minéralisés sont surtout abondants à l'état de galets au bord de la mer; la minéralisation a été observée en place aux points suivants : carrière du mont Saint-Gilles; près du téléphérique de la mine de fer de Dielette, dans les rochers découvrant à marée basse; dans les falaises au Nord de l'anse de Sciotot.

La magnétite est intimement associée au pyroxène. La scheelite se développe suivant certains lits de la tactite atteignant 0,5 cm de puissance; les plages de scheelite sont irrégulières et renferment quelquefois un peu de chalcopyrite. Quand la scheelite présente aux rayons ultraviolets une fluorescence jaunâtre, l'examen en section polie montre une association

avec la molybdénite; l'inverse est également vrai : quand la scheelite ne contient pas ou contient très peu de molybdénite, sa teinte de fluorescence est normale. La molybdénite existe aussi en lames isolées dans le skarn ou y forme également des veinules irrégulières.

Les couches de minerai de fer exploitées à Dielette sont localisées dans l'auréole de contact. Selon des travaux récents ([3]), la formation de la magnétite et de l'hématite n'est pas en rapport avec le métamorphisme de contact; ces minéraux se seraient directement déposés sous cet état. Les actions pyrométasomatiques se sont cependant fait sentir ici : M. J. Geffroy (communication orale) a, en effet, observé, en 1951, de la molybdénite associée à la magnétite.

3. *Minéralisation de type* B. G. P. D. — Dans la mine de Dielette, ainsi que l'avait déjà signalé E. Jérémine ([2]), le minerai de fer est traversé par des filons contenant blende, cuivre gris et galène. Cette minéralisation de type B. G. P. C., recoupant l'auréole de contact, paraît assez répandue; en effet, on recueille sur la grève, près de la mine, des galets présentant des fragments de filons à gangue quartzo-carbonatée avec blende, cuivre gris, galène et chalcopyrite.

Ces filons sont peut-être à rapprocher des concentrations de sidérose, blende, bournonite, chalcopyrite et galène, en substitution dans les calcaires dévoniens de Surtainville-Pierreville, au Sud-Est de Flamanville. La galène a été également signalée dans la commune de Tréauville située à l'Est de Flamanville.

Conclusions. — 1° Deux types de minéralisation ont été reconnus dans la région de Flamanville :

— Une paragénèse de type skarn à scheelite et molybdénite. Ces deux minéraux existent aussi dans des filonnets quartzeux recoupant le granite. Il n'est pas sans intérêt de rapprocher le caractère granodioritique du granite de la présence de molybdénite.

— Une paragénèse B. G. P. C. en filons ou en amas.

2° Des tactites à scheelite et molybdénite n'étaient pas encore signalées dans le Massif armoricain. Ce sont des considérations métallogéniques qui nous ont amenés à rechercher ici ce type de minéralisation. Malgré la rareté des formations calciques en contact avec les granites dans l'Ouest de la France, les recherches en cours conduiront probablement à découvrir de nouveaux indices de ce type.

(1) A. Michel-Lévy, *Bull. Serv. Carte géol. France*, n° 36, 1893, p. 317.
(2) E. Jérémine, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 54, 1931, p. 25.
(3) S. Caillère et F. Kraut, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2049.

(Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris et B. R. G. G. M.)

GÉOLOGIE. — *Géodynamique du granite d'après les données géologiques et expérimentales.* Note (*) de M. **Louis Glangeaud**, présentée par M. Jean Wyart.

La formatiou d'un liquide granitique (sialique) dans les conditions PTC de la zone mésocrustale étant démontrée par des expériences récentes, il est possible de relier d'une façon cohérente et homogène le métamorphisme général avec le Plutonisme et le volcanisme sialique.

En faisant agir de la vapeur d'eau à 800° et 1800 bars sur des poudres de sédiments et des mélanges artificiels de composition analogues, Wyart et Sabatier [1] ont fait apparaître une phase liquide ayant la composition du granite (sial). Ces expériences cruciales, effectuées dans des conditions précises de pression, de température et de composition (P. T. C.), ont éclairé et confirmé nos théories géodynamiques sur la granitisation et le volcano-plutonisme [2].

Il est classique de séparer deux grands types de granitisation. L'un est anté ou syntectonique et l'autre post-tectonique. Dans le premier cas, celui d'une zone présentant une grande subsidence (plus de 8 km) et une sédimentation active, les strates peuvent descendre à une profondeur où les conditions P. T. C. de Wyart et Sabatier sont atteintes. A la partie supérieure de cette zone de métamorphisme général, seuls certains bancs dont la composition est la plus favorable sont transformés avec apparition d'une phase liquide. *A l'échelle du kilomètre*, l'ensemble verticalement hétérogène devient ainsi horizontalement homogène, « lit par lit ». Le métamorphisme général a été nommé, suivant les cas, « migmatisme », « métasomatisme », « réomorphisme », « anatexie », etc. Dans certaines conditions locales, il peut se produire ainsi, à cette phase, de petits amas limités de granite plus ou moins diffus. Entre la zone supérieure des migmatites de Sederholm [3] et de Wegmann [4] et la région entièrement transformée en gneiss, on peut observer, à l'*échelle décamétrique*, de nombreuses variétés de combinaisons locales liées à une diffusion plus ou moins accentuée de la phase liquide. Ces variétés ont reçu de nombreuses appellations depuis 1900; mais à l'*échelle du kilomètre*, elles représentent des variations aléatoires dans un ensemble qui, statistiquement, a la composition du granite.

Une remise en mouvement des magmas sialiques et sialosimiques (palingénèse) s'est manifestée dans certaines régions, plus ou moins longtemps après cette première phase de métamorphisme général, à la fin du Carbonifère et au Permien dans les Pyrénées, à la fin du Pharusien et au Crétacé dans le Sahara, au Miocène moyen dans l'Atlas tellien littoral et au Pontien dans le Massif Central. Cette palingénèse intéresse donc, ici, des régions déjà métamorphisées (cratonisées) et rendues plus ou moins rigides.

Dans la lithosphère normale et stable (craton), la température de 800° est atteinte entre 10 et 20 km. Dans cette zone « mésocrustale » (zone sensible de L. Glangeaud), une faible élévation du gradient thermique local, sous des influences orogéniques, volcaniques ou radioactives, peut produire les conditions (P. T. C.) de Wyart et Sabatier, et faire apparaître des phases liquides. Les stades peuvent être les suivants :

1. Failles et fissurations par actions orogéniques; 2. montées de magmas basaltiques chauds provenant de la base de la lithosphère; 3. amorçage, à la suite de 1 et 2, de thermosiphons alimentés par les eaux alcalines imbibant les terrains sédimentaires voisins ou susjacents; 4. à la suite de 1, 2, 3, réalisation locale des conditions P. T. C. de Wyart et Sabatier, entre des profondeurs de 8 à 10 km; 5. formations locales de « plastomigma » le long des zones fissurées au voisinage des failles. Nous avons nommé (L. Gl., 1947, 1958) « plastomigma » un mélange hétérogène comprenant une phase fluide ou liquide peu visqueuse de néoformation, enrobant des éléments antérieurs non encore complètement transformés; 6. la migration des parties les plus fluides des plastomigmas le long des failles principales provoque une accumulation locale de magmas sialiques et sialosimiques; 7. si l'évolution précédente se poursuit, la mise en place des massifs granitiques intrusifs peut se produire de deux façons principales :

Dans un premier cas (7 *a*), le magma sialique du stade 6 *monte en masse*, comme un diapyr (batholite), à partir de la zone mésocrustale. Il peut ne pas atteindre la surface et s'injecter latéralement à différents niveaux sous forme de *laccolithes* et de sills. En Algérie (L. Gl., 1939), le sommet des intrusions miocènes de granite et de granodiorite passe vers 2 km de profondeur à des rhyolites et des dacites qui participent aux édifices volcaniques superficiels. En Auvergne, le volcan du Mont Dore offre de même les coupoles de rhyolites superposées de Lusclade. Il suffit d'une érosion de 3 à 5 km pour faire disparaître toutes les rhyolites et ne laisser que les roches grenues.

Dans un deuxième cas (7 *b*), les éléments fluides chauds montent à l'état diffus le long de nombreuses fissures. S'injectant le long de niveaux plus perméables, ils peuvent y déclencher localement, les stades 4, 5, 6, 7 et 8 : Ces « étages de granitisation », en apparence de faible profondeur, représentent en réalité les rameaux latéraux stratoïdes, des stocks principaux formés dans la zone mésocrustale sous l'action des phénomènes 1, 2, 3, 4 et 5.

A l'*échelle mondiale*, par suite des phénomènes que nous venons de décrire, il apparaît deux maximums mondiaux dans la fréquence des roches intrusives et volcaniques (L. Gl., 1943). Les volcans ont ainsi deux origines : les uns sont alimentés par les basaltes profonds venant de la base de la croûte, les autres par les magmas sialiques et sialosimiques d'origine mésocrustale.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(1) J. WYART et G. SABATIER, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 80, 1957, p. 399-401; J. WYART et G. SABATIER, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 1959, p. 201-210.

(2) L. GLANGEAUD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 29, 1929, p. 97-108; *Notice explicative des cartes géologiques au* 500 000e *Alger-Nord, Alger-Sud*, chap. III, Alger, *Serv. Carte géol. Algérie*, 1939; *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 13, 1943, p. 429-440; *Bull. Soc. géol. Fr.*, 16, 1946, p. 563-584; *Experiencia*, 3, 1947, nos 1 et 2, p. 1-58; *Rev. Scientifique*, 1947, p. 1107-1121; *Rep. XVIIIth sess. intern. geol. Congr. Gr.-Brit.*, part III, p. 53-65; *C. R. XIXe sess. Congr. intern. géol.*, Alger, sect. XV, fasc. XVII, p. 71-101 et Remarques p. 235-239; *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 8, 1958, p. 971-978.

(3) J. A. SEDERHOLM, *Bull. Comm. géol. Finlande*, no 23, 1907, 110 pages; *C. R. XIe Congr. géol. Intern.*, Stockholm, 1, 1910, p. 573-586; *Bull. Comm. géol. Finlande*, no 77, 1926, 143 pages.

(4) C. E. WEGMANN, *Bull. Comm. géol. Finlande*, no 92, 1930, *C. R. Soc. géol. Finlande*, 3, art. 5, p. 58-76; *Geol. Rundschau*, 26, 1938, p. 305.

GÉOLOGIE. — *Les synclinaux de Trias intérieurs et les structures majeures du soulèvement de l'Argentera (Alpes-Maritimes).* Note (*) de M. **Jean Vernet**, transmise par M. Léon Moret.

Contrairement à ce qui se passe dans le massif du Pelvoux, la déformation alpine n'a pas laissé à l'intérieur du massif de l'Argentera de traces synclinales profondes ou nombreuses ayant conservé des témoins de terrains post-permiens. Celles qui s'y observent apportent néanmoins quelques bonnes indications tectoniques, surtout si on les considère dans leur cadre morphologique. Elles définissent essentiellement trois synclinaux de Trias, d'importances et d'allures d'ailleurs très diverses.

Je n'en ferai ici qu'une brève revue en liaison avec de rapides remarques sur la morphologie, la description des structures et leur interprétation devant prendre place dans une étude plus vaste, objet d'une thèse en cours de rédaction.

Au Nord-Ouest, les descriptions antérieures ([1]) du *synclinal de Tortissa* restent très incomplètes. Du versant Sud du mont Peiron à celui de la côte de Morgon, on peut suivre une formation synclinale unique, mais décrochée par une faille sur l'axe col du Fer-pas de la Baisse et d'orientation Est-Ouest.

A l'Est de la faille seulement le synclinal est énergiquement couché au Sud, comme le montre bien le flanc inverse de quartzites werféniens dans le cirque supérieur du Rio di Forneris, au Nord de la cime de Las Blancias.

La faille doit être elle-même un peu chevauchante à l'Ouest, ou alors s'infléchit en direction.

A l'Ouest de la faille, le synclinal s'insère beaucoup plus profondément dans le Cristallin, affecté d'ailleurs par un abaissement d'axe très marqué vers l'Ouest et à la faveur duquel un dernier lambeau d'érosion s'abaisse jusqu'au-dessous de 1900 m d'altitude sur la rive droite du ruisseau de Morgon. De ce côté de la faille, on ne peut plus parler de pli couché, mais seulement déjeté au Sud. Le seul chevauchement du Cristallin sur le Trias qui semble visible, plutôt faible (pendage de 70 à 75°), affecte sur la rive droite du ruisseau de Morgon un versant raide dont l'évolution par gravité peut être mise en cause.

Au Sud-Est, le *synclinal du Veij del Bouc*, qui a donné lieu à d'anciennes observations d'intérêt aujourd'hui seulement historique ([2]), a fait l'objet, ainsi que les accidents tectoniques voisins, d'une étude plus récente ([3]).

Il s'agit d'une belle structure pincée subverticale orientée Est-Sud-Est — Ouest-Nord-Ouest prolongée par un pli moins accusé de la bordure du massif au Sud du col de Sabbione. Les replis synclinaux voisins qui tra-

versent l'arête au Nord du col du Veij del Bouc, beaucoup plus superficiels, disparaissent très vite et à haute altitude à l'Ouest de l'arête. Dans la cuvette du lac du Veij del Bouc, le fond du synclinal présente un aspect typique : le contact du Werfénien gréseux avec les anatexites dessine vers 2 050 m un large fond de bateau, grossièrement plat, les pélites et cargneules sus-jacentes étant seules pincées en V aigu.

Placés d'ailleurs l'un et l'autre très excentriquement dans le massif, les synclinaux de Tortissa et du Veij del Bouc ne sont pas en relation avec des accidents morphologiques de quelque ampleur et ne semblent pas avoir de prolongements tectoniques étendus.

Beaucoup plus intérieur, et recoupant le grand axe géographique du massif non loin de son milieu, le *synclinal pincé de Sespoul* apparaît au contraire comme un élément d'une structure tectonique particulièrement importante restée bien marquée dans la morphologie. Relativement profond, il amène le Trias au-dessous de 1600 m d'altitude dans le vallon de Chastillon.

La première observation en est due à A. Faure-Muret [4], qui n'en a cependant pas reconnu les véritables relations tectoniques. Celles-ci sont trahies par la présence du Trias, avec un affleurement synclinal à cœur de calcaire, dans le vallon de Verpas, et le four-à-chaux du vallon de Chastillon à l'aval de la « génisserie » n'utilise pas des calcaires sous-jacents, mais des éléments amenés par gravité d'un affleurement situé 80 m au-dessus.

Dans ces conditions, la « mylonite de la Valletta-Mollières » de A. Faure-Muret [5] est un accident alpin indubitable qui, d'abord orienté Nord-Ouest — Sud-Est, s'infléchit jusqu'à devenir presque méridien et atteint la bordure Sud du massif cristallin par le col de Vejas. L'importance de la structure synclinale de calcaires et cargneules triasiques insérés en « golfe » dans les embréchites du vallon de Millefonts sur le trajet col Ferrière-col de Vejas est soulignée par une série d'entonnoirs et par une perte du torrent.

De plus, le synclinal de Sespoul-col de Vejas est associé, avec diverses zones parallèles de Cristallin mylonitisé, à l'ample dépression médiane des crêtes du massif marquée par une série de cols bas (pas de Sainte-Anne-col de la Lombarde, col de Salèses) et à un groupement d'accidents morphologiques étendus inscrits dans des alignements de vallons d'orientation Nord-Ouest — Sud-Est. Il doit donc représenter une des structures élémentaires d'un large synclinal composé, plus profondément pincée que les autres.

Le synclinorium marqué par une dépression topographique, divise le massif de l'Argentera en deux unités anticlinales d'ordre immédiatement inférieur, plis orientés Nord-Ouest — Sud-Est, soit obliquement sur l'axe moyen (Ouest 30° Nord-Est 30° S), du massif, et correspondant à deux

zones distinctes de culmination topographique : à l'Ouest-Nord-Ouest, l'*anticlinal du mont Ténibres*, allongé; à l'Est-Sud-Est le *brachyanticlinal de l'Argentera*, englobant les trois groupes des plus hauts sommets (Matto, Argentera, Gélas).

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(1) L. BERTRAND, *Bull. Carte géol. France*, n° 56, 1897-1898, p. 9; S. FRANCHI, *Boll. R. Comitato géol. d'Italia*, 3, 1907; A. FAURE-MURET, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1025.

(2) F. SACCO, *Bull. Soc. géol. France*, (4), 5, 1906; S. FRANCHI, *Boll. R. Comitato geol. d'Italia*, 3, 1907.

(3) A. FAURE-MURET et P. FALLOT, *Bull. Carte géol. France*, n° 241, 52, 1954, p. 293; A. FAURE-MURET, P. FALLOT et E. BOLELLI, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1813; A. FAURE-MURET et P. FALLOT, *Bull. Carte géol. France*, 252 B, 1957, p. 39.

(4) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 941.

(5) *Mém. Carte géol. France*, 1955.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la répartition des sédiments en Méditerranée occidentale.* Note (*) de M. **Jacques Bourcart**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une précédente Note (1), j'ai indiqué que, contrairement à l'opinion classique, le Plateau continental est, en Méditerranée occidentale, une zone d'accumulation des sédiments, interrompue seulement au cours des régressions. Tout au contraire, aucun dragage ou carottage n'a jamais permis de reconnaître une pareille accumulation sur le soi-disant « Talus continental » qui est toujours rocheux ou recouvert seulement d'une mince couche de vase. Pour cette raison, il vaut mieux, en traduisant littéralement la dénomination anglaise de « *Continental slope* », l'appeler « Pente continentale ». Cette couche de vase, comme celle qui revêt les parois presque verticales des canyons, s'est déposée par *accrétion*. Son épaisseur varie en raison inverse de l'inclinaison de la Pente. Au-delà d'une certaine valeur, elle commence à glisser vers le bas ou même s'écroule en se transformant en « nuages », ce qui a été plusieurs fois observé du Bathyscaphe

La surface du Plateau continental, au large du « prisme littoral », lit de déjection des sables, puis des sablons terrigènes est, sauf à l'embouchure des fleuves dont le delta sous-marin se prolonge profondément, actuellement recouverte :

1° de sables essentiellement coquilliers, mais contenant aussi des graviers ou des granules de roches dont la dimension diminue vers la côte. Ce sont les dépôts « néritiques » des géologues;

2° de vases bleues dont la constitution est à peu près identique à celle des vases qui recouvrent la Pente et la majeure partie de la plaine abyssale : elles contiennent de 20 à 75 % de fins sablons terrigènes qui ont été *flottés*; le reste est essentiellement fait de Foraminifères ou de squelettes calcaires d'autres êtres vivants du plancton. Ces vases s'accumulent en grande épaisseur dans les golfes ou baies concaves, même lorsqu'aucun fleuve ne s'y jette comme c'est le cas pour la rade de Villefranche. Dans ces véritables pièges à vase, celle-ci peut remonter jusqu'au prisme littoral;

3° une bande intermédiaire de vases identiques (vases côtières de G. Pruvot) se rencontre souvent, comme dans le golfe de Gascogne (Grande Vasière), au milieu des sables néritiques.

Parfois, il n'y a aucune interruption entre les vases qui succèdent, vers 40 à 60 m, au prisme littoral et celles de la plaine abyssale. Leur composition est la même; on ne constate simplement qu'une augmentation progressive vers le large du calcaire et des éléments biogènes planctoniques.

Il n'y a presque pas de dépôts stables de vase actuelle dans les canyons sous-marins; leur fond est fait, soit d'une vase dure ancienne, soit de gravier et de galets. Seule leur partie supérieure se termine par un talus de sable néritique, en quelque sorte sucé du Plateau.

Nous avons dragué entre 2 000 et 2 600 m, au pied de la Pente continentale, des sables fins fluviatiles formant, soit des cônes au débouché des vallées sous-marines, soit un véritable lit de déjections (2). Dans la grande vallée sous-marine de Nice, les sables profonds, dont la nature et la granulométrie sont identiques à ceux du Var, contiennent des fragments de roseaux. La proportion de radiocarbone dans ces fragments a été, à ma demande, dosée par E. Tongiorgi. Ses analyses lui permettent de dire qu'ils sont tout à fait récents. Dans les carottes prélevées à 2 650 m, des couches de ces sables alternent avec la vase comme dans un flysch. Dans bien des cas, ce glacis de sables est remplacé par un talus de vases remaniées; les éléments des surfaces originelles oxydés peuvent être reconnus dans les carottes.

Dans la région d'Orléansville, nous avons pu, avec L. Glangeaud (3), montrer que des matériaux plus grossiers, allant jusqu'à de petits blocs, ont atteint la plaine abyssale. Ils se sont éboulés, sous l'effet des secousses sismiques, à partir des parois des vallées sous-marines ou continentales et ont vraisemblablement été entraînés au large par des courants de turbidité qui ont causé la rupture des câbles sous-marins.

Au fur et à mesure des recherches, les exemples de sables entraînés dans la profondeur par les courants de turbidité se multiplient en Méditerranée occidentale. Mais ces courants ont pu parfois s'écouler en nappes sur toute la pente, ce qu'indiquent de rares témoins de sablons qui sont conservés sur les interfluves. Le plus souvent, ils ont suivi des vallées sous-marines ou ont creusé des ravins dans leur remplissage.

La part de la sédimentation verticale en Méditerranée occidentale : matériaux planctoniques, sables ou sablons flottés, cendres volcaniques, est probablement relativement faible par rapport à celle qui est convoyée vers le fond par les vallées sous-marines lors des crues fluviales du continent ou qui provient de glissements sur les pentes. Il faut encore y ajouter les grands deltas sous-marins comme ceux de l'Èbre ou du Chéliff. Ces conclusions rejoignent celles d'une publication récente de Bruce C. Heezen (4) qui sont basées essentiellement sur l'exploration des grands océans. Mais il reste en Méditerranée un autre problème à résoudre : quelle est l'origine des dépôts de « vases intermédiaires » au milieu des sables néritiques du Plateau et surtout des épaisses accumulations de vases qui, en dehors de tout apport fluvial, s'entassent dans les conques comme celles de la rade de Villefranche ?

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1380.

(2) J. BOURCART, *Deep Sea Research*, 1958.

(3) J. BOURCART, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 738; J. BOURCART et L. GLANGEAUD, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1504; *Bull. Inform. Com. Océan. et Et. Côtes*, 10, n° 10, 1958, p. 642-656.

(4) *Geophysical J. Roy. Astron. Soc.*, 2, n° 2, 1959.

BOTANIQUE-TAXINÔMIE. — *Sur la position systématique et les limites des* Calyptrosicyoinæ (*Cucurbitacées*). Note de M[lle] **Monique Keraudren**, présentée par M. Henri Humbert.

Nous avons décrit récemment (1) sous le nom de *Calyptrosicyos* gen. nov., des Cucurbitacées malgaches à caractères très particuliers : fruit déhiscent par un opercule détachable, ovaire uniloculaire mais présentant de fausses cloisons, androcée à deux couples de filets rapprochés ou à peine unis à la base et un libre, anthère à une seule loge subglobuleuse droite. En raison de ces caractères, nous avions cru devoir attribuer ces plantes à la tribu des *Févillées* telle que la comprend Cogniaux, c'est-à-dire incluant les *Zanoninées*, *Gomphogyninées* et *Thladianthinées*. C'est auprès de ces deux dernières sous-tribus que nous paraissait venir se ranger le genre *Calyptrosicyos*, à cause de la forme des anthères et du fruit, et de la disposition des étamines.

Cependant, nous avons pu examiner depuis lors un matériel assez abondant appartenant au genre *Corallocarpus*, que Cogniaux range, assez arbitrairement d'ailleurs, dans sa tribu des *Mélothriées*, bien que Bentham et Hooker en particulier lui aient attribué une position systématique bien différente (*Cucumérinées*). Nous avons constaté une ressemblance singulière entre le fruit de certaines espèces de ce genre et celui de notre *Calyptrosicyos*, en particulier dans le mode de déhiscence.

On trouve dans le genre *Corallocarpus* trois anthères dont deux biloculaires et une uniloculaire, d'ailleurs bien plus oblongues que chez le *Calyptrosicyos* et même parfois courbées; mais les anthères biloculaires manifestent chez certaines espèces un commencement de séparation en deux parties, qui n'atteint cependant pas le filet proprement dit.

Par ailleurs, le groupe formé par les genres *Calyptrosicyos* et *Corallocarpus* présente des différences nettes, en particulier dans la nature du fruit, avec les genres de la sous-tribu des *Anguriinées* dans laquelle Cogniaux a placé le genre *Corallocarpus*, et il semble légitime de les réunir en une sous-tribu distincte. Nous reconnaissons néanmoins que par la forme de la graine et des pétales, les ovules horizontaux, les styles soudés, ils manifestent une parenté avec les Mélothriées, parenté qui apparaissait moindre à l'étude du seul genre *Calyptrosicyos*.

Le nom de *Calyptrosicyoinæ* doit être maintenu pour cette sous-tribu nouvelle, bien que le genre *Calyptrosicyos* soit le plus récent, en conformité avec l'article 51 du Code de la Nomenclature, qui stipule qu'une modification des caractères diagnostiques ou des limites d'un taxon de rang déterminé, ne justifie pas un changement de nom. Mais tenant compte des observations mentionnées plus haut, nous renonçons à maintenir cette sous-tribu parmi les Févillées. Nous dirons seulement qu'elle constitue un

chaînon, reliant les Févillées aux Mélothriées (au sens de Cogniaux) et présentant des caractères archaïques, qui rappellent les premières.

La diagnose des *Calyptrosicyoinæ* doit par suite être modifiée :

Calyptrosicyoinæ M. Ker. subtrib. nov. et emend. (2), *Melothriearum*, sed *Fevilleis* quibusdam satis affinis : Stamina 5, filamentis basi tantum jugis 2 connatis vel approximatis, ultimo solitario; *vel* 3, *duobus bilocularibus*, uno uniloculari, loculis rectis *vel vix curvis*. Semina horizontalia. Ovarium uni-, *bi- vel triloculare*, placentibus 2 vel 3, spurie parietalibus. Stylus unicus, stigmata distincta. Fructus mediocris *vel satis magnus*, septo verticali 1 *vel* 3 et septis transversis spuriis divisus; *operculatim* dehiscens; semina modesta ellipsoideo-truncata *nonnunquam* basi bisulcata.

Genera duo :

A. Stamina 3, duobus bilocularibus, ultimo uniloculari : *Corallocarpus*.

B. Stamina 5, unilocularia, duobus jugis basi filamentorum unitis vel proximis : *Calyptrosicyos*.

La sous-tribu des *Calyptrosicyoinæ* se situe, parmi les Mélothriées, au voisinage des *Anguriinées*, en raison des anthères à une ou deux loges, des graines horizontales, de l'absence de disque cupuliforme ou annulaire à la base du disque; elle se distingue des Anguriinées et en particulier du genre *Kedrostis*, par la déhiscence du fruit par un opercule; d'autres caractères (étamines insérées à la gorge de la coupe, anthères non repliées, coupe florale courte, filets longs) la séparent de chacun des groupes que l'on peut distinguer parmi les *Anguriinæ* et confirment sa position bien distincte.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3591.

(2) Nous donnons en italiques les caractères modifiés dans la diagnose primitive.

MYCOLOGIE. — *Influence de quelques substances sur la manifestation du rythme de croissance chez l'*Ascobolus immersus. Note (*) de M. **Jean Chevaugeon**, présentée par M. Roger Heim.

Il est possible de donner au mutant « vague » d'*Ascobolus immersus* in phénotype sauvage. La croissance en cyme ne se substitue plus à la croissance en monopode, si le substrat est riche en manganèse ou en cobalt, pauvre en magnésium ou en glucose, ou amené au voisinage de la neutralité. L'adénine affaiblit et l'aneurine accentue les manifestations de la croissance rythmique.

Nous savons déjà que la croissance rapide et uniforme des souches sauvages de l'*Ascobolus immersus* s'accompagne d'un mode de ramification en monopode tandis que la croissance lente et périodique des mutants « vague » par phases alternantes d'élongation et de ramification des hyphes suivies de leur entrée en dormance est liée à la substitution de la cyme au monopode quelques heures après le repiquage [1]. Nous savons également que ce rythme, dont le déterminisme est interne apparaît spontanément et n'est pas modelable sur un rythme extérieur [2]. Il conserve sa période propre, de l'ordre de 34 h à 26° C sur divers substrats naturels ou en culture sur un milieu synthétique témoin présentant la composition suivante : glucose, 20 g; HK_2PO_4, 1 g; $MgSO_4$, $7OH_2$, 0,5 g; $CaCl_2$, 0,1 g; NH_4Cl, 5 g; $FeCl_3$, $6H_2O$, 0,005 g; BO_3H_3, 1 mg; $ZnSO_4$, $6H_2O$, 1 mg; $MnSO_4$, $4H_2O$, 0,4 mg; $CoCl_2$, $6H_2O$, 0,2 mg; $CuSO_4$, $5H_2O$, 0,04 mg; gélose, 20 g; eau distillée, 1 l.

Les souches sauvages sont peu sensibles aux variations de la teneur de ce milieu en glucose; la privation diminue légèrement l'émission des rameaux; entre 0,5 et 20 ‰ l'apport de sucre la stimule peu et les concentrations plus élevées ne provoquent jamais l'apparition de vague de croissance. Au contraire une souche mutante « vague » cultivée en présence de concentrations croissantes présente une intensité de la ramification qui s'élève régulièrement et fortement tandis que la vitesse de l'extension radiale des thalles, maximale aux teneurs comprises entre 1 et 5 ‰ décroît appréciablement au-delà. En deçà de ces teneurs et même en l'absence de toute source de carbone autre que la gélose, l'élongation des filaments demeure comparable à celle des témoins pendant les six premiers jours, mais la fonction de ramification est presque suspendue : la croissance n'est plus rythmée; le thalle, pauvre, formé surtout d'hyphes rampants rayonnant autour du semis, meurt au cours de la seconde semaine.

Mais si après trois jours de culture sur le milieu non glucosé, alors que tous les articles sont encore vivants, une goutte contenant 0,5 mg de glucose est déposée près de la marge en croissance, il apparaît, 3 h plus tard, de nombreux rameaux à l'apex des hyphes. Ce temps de ramification est unique; il ne devient périodique que si l'apport de sucre est plus impor-

tant. Si des semis prélevés dans ces cultures privées de glucose depuis trois jours sont transférés sur le milieu témoin, la première phase de ramification et d'entrée en dormance conduit à l'édification d'une vague en 34 h au lieu de 48 pour des semis découpés dans des thalles normalement alimentés.

L'accroissement du volume cellulaire, dont le résultat le plus visible est l'élongation des hyphes n'est donc pas arrêté par l'inanition aussi longtemps que celle-ci est compatible avec la survie des filaments, par contre, la ramification au sein des thalles mutants n'est active que si leur nutrition carbonée est convenablement assurée; les facteurs de la ramification et de l'entrée en dormance sont inactifs mais semblent s'accumuler pendant la période d'inanition.

Des métaux jouent également un rôle dans le maintien et la perte des deux fonctions d'élongation et de ramification. Le manganèse contenu dans le milieu témoin à la concentration de $2,3.10^{-6}$ M permet la croissance uniforme des souches sauvages tandis qu'aux teneurs inférieures à 1.10^{-5} M l'article apical des hyphes directement issus d'un semis mutant entre bientôt en dormance et est relayé dans ses fonctions par des rameaux successifs d'ordres décroissants : l'extension du thalle est rythmé; entre 1.10^{-5} M et 1.10^{-3} M, les articles apicaux se cloisonnent peu fréquemment, les rameaux émis plus rarement se divisent eux-mêmes peu souvent et leur allongement est généralement subordonné à celui de l'hyphe mère, le rayon des thalles est de 42 % supérieur à celui des témoins, la croissance n'apparaît plus rythmée. Un résultat analogue a été obtenu par Tavlitzki chez *Podospora anserina* [4].

Il est donc possible de maintenir chez la souche mutante le mode de croissance initial en monopode, dont la permanence est caractéristique des souches sauvages, en lui fournissant 40 fois plus de manganèse qu'à ces dernières. Le cobalt exerce la même action sur le maintien de la croissance apicale des hyphes premiers formés et de la subordination de leurs rameaux si sa teneur dans le substrat est portée à 120 fois celle du milieu témoin qui permet l'édification de monopodes par les souches sauvages. Mais tandis que le manganèse peut suppléer l'insuffisance de cobalt, ce dernier ne possède à aucune concentration non toxique un effet aussi intense sur l'extension des thalles. Le cuivre est également nécessaire à la croissance des deux types de souches, le mutant étant environ 60 fois plus exigeant que le sauvage, mais ce cation ne modifie pas le rythme de croissance.

Les besoins en magnésium des thalles mutants sont beaucoup plus faibles que ceux des thalles sauvages et leur croissance s'effectue indéfiniment par monopodes si les quantités offertes par le milieu sont abaissées jusqu'à 1.10^{-6} M : l'émission des rameaux est toujours intense mais ces rameaux sont courts et peu d'hyphes principaux entrent en dormance. Ceci n'est pas sans rappeler les phénomènes décrits par Sossountzov chez *Marsilea Drummondii* [5].

Ni la souche sauvage ni le mutant « vague » n'ont un besoin absolu de facteurs de croissance. Leurs morphologies demeurent inchangées après cinq mois de culture, à la suite de 21 transferts sur le milieu synthétique témoin. Toutefois l'apport d'adénine provoque une augmentation du diamètre des thalles mutants et une modification de leur forme; l'effet maximal est atteint pour une concentration de 7.10^{-4} M et est indépendant de la teneur en glucose : les articles apicaux conservent leur fonction d'élongation, le nombre des rameaux est diminué et ces rameaux demeurant longtemps subordonnés à l'hyphe qui les porte; malgré la périodicité de la ramification, il n'y a plus de vagues visibles. L'aneurine ne modifie pas la période du rythme de croissance mais aux concentrations au moins égales à 1.10^{-5} M, l'émission de rameaux est accrue et le nombre de ceux qui échappent à la dormance est réduit; les fronts de vagues sont plus élevés et plus abrupts; ils sont également plus rapprochés : l'élongation des filaments est diminuée et la réduction de la vitesse de croissance des thalles est d'autant plus accentuée que le glucose est plus abondant dans le milieu. L'aneurine et le glucose renforcent l'un l'autre leurs effets stimulants sur la ramification et dépressifs sur l'élongation.

Les thalles sauvages sont peu sensibles à l'acidification du substrat synthétique au cours de leur croissance. Par contre, si la cyme représente le seul mode de croissance du mutant au-dessous de pH 5,1, l'entrée en dormance des hyphes issus du semis est retardée dans le milieu tamponné à pH 5,5 et au-delà de pH 6,0 la ramification en monopode devient générale.

Ces modifications diverses introduites dans la composition d'un milieu synthétique satisfaisant les besoins nutritifs de l'*Ascobolus immersus* montrent que l'équilibre entre deux des fonctions impliquées dans la croissance, l'élongation et la ramification, est beaucoup plus sensible à la nature du substrat chez le mutant « vague » que chez le témoin sauvage. La différence entre souches sauvage et mutante peut être accentuée par l'apport de magnésium, par l'acidification du milieu, par son enrichissement en glucide, par l'adjonction d'aneurine. Mais il est également possible de donner au mutant « vague » un phénotype sauvage en enrichissant le milieu en manganèse et en cobalt, en fixant son pH près de la neutralité, en l'appauvrissant en glucose ou en lui ajoutant une base purique, l'adénine. Ce résultat a été précédemment obtenu (²) en procédant chaque jour à l'ablation des parties âgées du thalle. Il est momentanément difficile de saisir le caractère commun de ces divers traitements et de nouvelles recherches sont nécessaires en ce domaine.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(¹) J. Chevaugeon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1381.

(²) J. Chevaugeon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1841.

(³) L. Sossountzov, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1726.

(⁴) J. Tavlitzki, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2341.

(*Laboratoire de Génétique de la Faculté des Sciences Institut de Biologie physicochimique.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la lumière sur l'utilisation du glucose par les tissus végétaux cultivés* in vitro. Note de M. **Jacques Naef**, présentée par M. Roger Gautheret.

La lumière stimule la croissance des tissus cultivés *in vitro* dans des milieux glucosés. Cette action affecte parallèlement les accroissements de poids frais, de poids sec, d'azote total et d'azote protéique. Ce phénomène est indépendant de la synthèse chlorophyllienne.

Pour étudier l'influence de la lumière sur les cultures de tissus *in vitro*, on a employé deux souches distinctes : une souche chlorophyllienne de tissus de Carotte et une souche de tissus de crown-gall de Scorsonère qui était dépourvue de chlorophylle. Des fragments de ces deux types de tissus pesant en moyenne de 130 à 140 mg ont été mis en culture sur des milieux nutritifs (1) classiques contenant de 1 à 6 % de glucose selon les cas. A chaque dose de sucre correspondait un lot de 24 colonies. Les cultures ainsi réalisées étaient placées dans une chambre climatisée à 23° C. La moitié, soit 12 colonies de chaque lot, était disposée à l'obscurité et la seconde moitié exposée à la lumière de tubes fluorescents donnant un éclairement de 500 lux à 20 cm (tubes Atlas 40 W, 4 300° K).

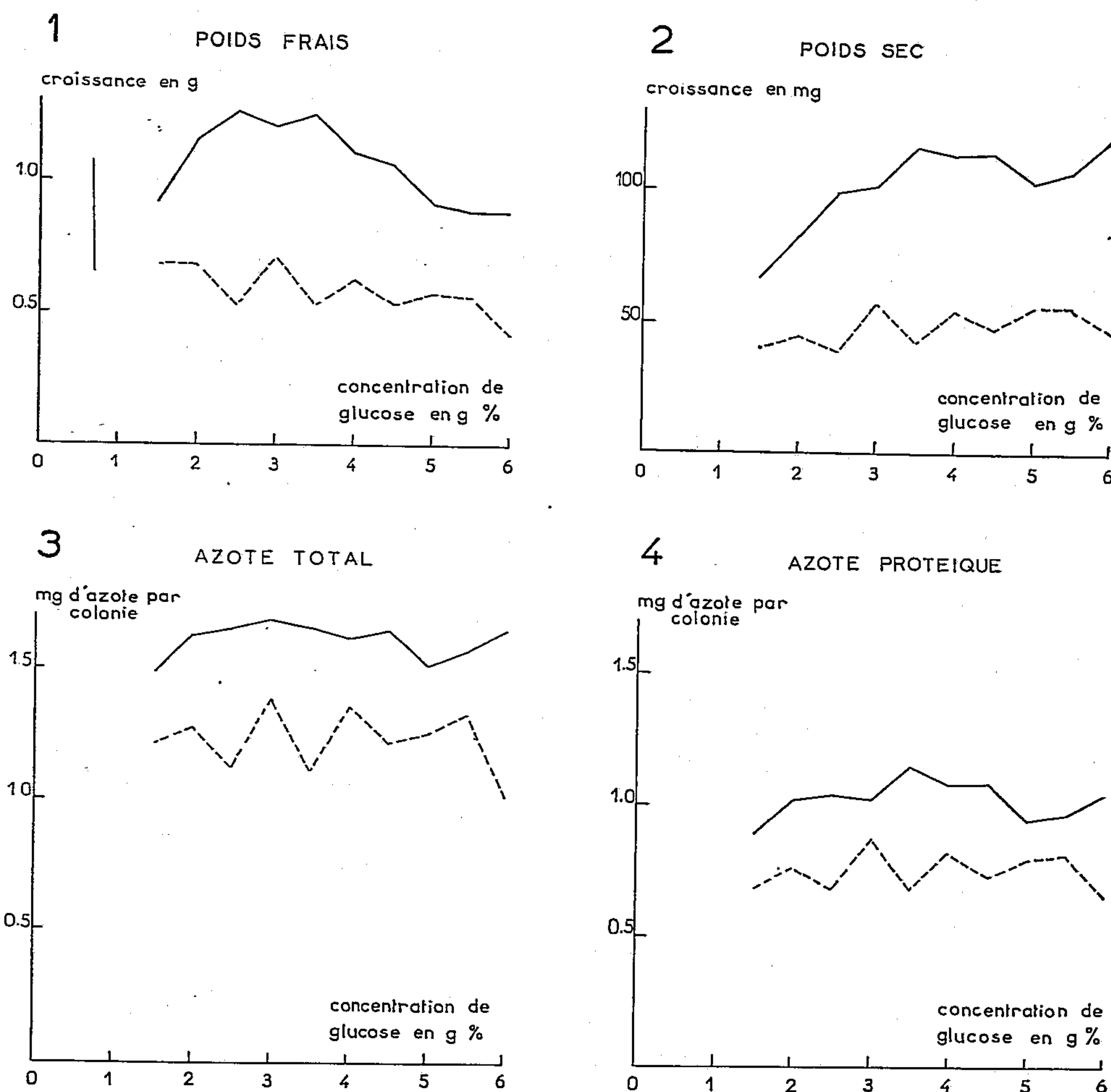
L'appréciation de la croissance était faite après 60 jours environ en calculant les poids frais et les poids secs moyens. Une autre expression de la croissance fut fournie par le poids d'azote par colonie. Les dosages d'azote furent pratiqués, après minéralisation ordinaire, par colorimétrie au moyen du réactif de Nessler.

Les résultats d'une expérience réalisée avec les tissus de Carotte sont résumés dans les graphiques ci-joints. Leur examen conduit aux conclusions suivantes : Le poids frais des colonies maintenues à l'obscurité est toujours inférieur à celui des cultures qui se sont développées à la lumière. A l'obscurité, la croissance des colonies ne semble pas être influencée par la teneur en sucre du milieu, sauf dans le cas des fortes concentrations qui provoquent un léger fléchissement de la croissance. On constate, par contre, qu'à la lumière l'accroissement de poids frais est influencé par la teneur en sucre du milieu : il suit l'augmentation de la dose de glucose puis reste stationnaire pour diminuer enfin avec les fortes concentrations (*fig.* 1).

L'examen de la figure 2 qui concerne les poids secs des tissus de Carotte montre qu'à l'obscurité la croissance reste faible et qu'elle est légèrement favorisée par un excès de glucose. Au contraire, si les colonies sont éclairées, leur accroissement de matière sèche est considérablement influencé par la dose de sucre, ce qui se traduit par une montée rapide suivie d'un palier à partir de 3,5 %.

Les figures 3 et 4 montrent que l'accroissement des tissus de Carotte exprimé en azote total ou protéique est faible à l'obscurité sans présenter

de grandes variations en fonction de la teneur du milieu en glucose. La synthèse des produits azotés est plus forte à la lumière; elle s'exalte progressivement à mesure qu'on élève la dose de sucre, puis reste stable pour les doses élevées.



Variations de l'accroissement et de la teneur en azote de tissus de Carotte cultivés *in vitro* dans des milieux contenant diverses doses de glucose.
Courbes en trait plein : cultures réalisées à la lumière.
Courbes en tirets : cultures maintenues à l'obscurité.

Les tissus de crown-gall de Scorsonère ont fourni dans l'ensemble des résultats analogues à ceux des tissus normaux de Carotte mais cependant moins nets. Nous avons, d'autre part, constaté que la teneur en azote de ces tissus de crown-gall ne semble pas être influencée dans une large mesure par la lumière et qu'elle diminue légèrement pour les fortes doses de glucose.

Ces expériences permettent de formuler les conclusions suivantes : Lorsque le milieu est très riche en sucre le degré d'hydratation des tissus éclairés diminue, leur accroissement de poids sec reste constant ou est

exalté faiblement dans certains cas et, par contre, le poids d'azote paraît stable. Les synthèses protéiques sont donc importantes à la lumière et la diminution du poids frais ne résulte par conséquent pas d'une inhibition du métabolisme causée par un excès de sucre. On peut affirmer que l'exaltation de l'accroissement de matière sèche provoquée à la lumière par un excès de glucose, n'est pas une simple conséquence d'une meilleure absorption de celui-ci ou de sa transformation en réserves glucidiques non assimilables. Le fait que les produits azotés évoluent parallèlement à l'accroissement de poids sec prouve que la lumière exalte l'assimilation du glucose, soit en agissant directement sur la protéogenèse, soit en favorisant la transformation du glucose en un glucide facilement utilisable. Cette seconde interprétation est suggérée par le fait que Goris (2) a montré que la lumière permet des isomérisations de glucides qui ne s'opèrent pas à l'obscurité.

Le fait que les tissus de crown-gall de Scorsonère qui sont dépourvus de chlorophylle se comportent comme ceux de Carotte qui sont chlorophylliens suggère que la lumière agit indépendamment de la fonction chlorophyllienne.

Ces expériences préliminaires indiquent en somme que la lumière influence le métabolisme des tissus végétaux indépendamment de la fonction chlorophyllienne. Il reste à découvrir le mécanisme de cette action.

(1) Milieu gélosé à 0,8 % constitué par de la solution de Knop diluée de moitié, additionnée d'une solution d'oligoéléments et de vitamine B_1 (10^{-6}). Les milieux préparés pour les tissus de Carotte contenaient en outre 10^{-8} d'acide indole-acétique.

(2) A. Goris, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 34, 1952, p. 527-531.

CYTOLOGIE. — *Structures et ultrastructures nucléolaires et périnucléolaires du macronoyau intermitotique des Ciliés* Haptophryidæ. Note (*) de M. **Pierre de Puytorac**, présentée par M. Louis Fage.

Les nucléoles du macronucléus intermitotique des *Haptophryidæ* sont constitués d'un réticulum dense, formé de particules granuleuses d'un diamètre supérieur à 200 Å, enrobés dans une substance moins osmiophile. Ils sont enveloppés de structures lamelleuses à disposition concentrique leur formant une auréole, intermédiaire entre eux et le karyoplasme.

Les *Haptophryidæ* des genres *Sieboldellina* et *Haptophrya*, Ciliés astomes endoparasites respectivement du tube digestif des Turbellariés et de l'intestin des Batraciens, ont un macronucléus assez caractéristique, ovoïde, de section transversale circulaire ou elliptique, généralement situé dans la partie médio-antérieure de la cellule, plus ou moins volumineux selon les espèces, mais, chez toutes, de structure semblable.

Chez *Haptophrya plethodonis* Lipsc., seul exemple que nous prendrons ici, il mesure 220 μ de longueur sur 80 μ de largeur maximale (*fig.* 4). Il est constitué d'une trame chromatinienne très fournie, formée par l'enchevêtrement de longs et fins filaments (0,1 à 0,2 μ d'épaisseur) d'aspect granuleux, fortement Feulgen positifs, les dits microsomes des protistologues. Cette trame enclôt dans ses alvéoles de nombreux corpuscules (*fig.* 4) sombres en contraste de phase, Feulgen négatifs, colorables en rouge par la pyronine, en noir par l'hématoxyline, en brun violet par le bleu polychrome : les nucléoles ou plasmosomes que décrit Kijenskij chez *Discophrya planarium* (1925). Ils sont de taille et d'aspect divers, petits (moins de 1 μ de diamètre) et lenticulaires, ou relativement énormes (jusqu'à 4 μ de diamètre) et en forme de mottes irrégulières, arrondies, ovoïdes ou bosselées. Si certains d'entre eux paraissent compacts, la plupart, aussi bien *in toto* que sur coupes, après fixation à l'osmium ou au Bouin, coloration à l'hématoxyline au fer, au vert lumière ou imprégnation à l'argent, montrent en microscopie photonique une structure réticulaire bien discernable (*fig.* 1). Leur réticulum constitutif dont les mailles enserrent des zones vacuolaires plus claires de grosseur variable, semble pouvoir être considéré comme l'homologue de certaines des structures filamentaires décrites dans les nucléoles de nombreuses cellules animales ou végétales [*nucleolonema* d'Estable et Sotelo (1951)].

Chaque nucléole est, en outre, entouré d'une auréole claire, peu chromatique (*fig.* 1 et 4), dont la complexité est révélée par la double coloration Feulgen-vert lumière. En effet, après emploi de cette méthode, la partie du halo la plus proche du nucléole prend une couleur verte diffuse, formant une plage différenciée autour du nucléole proprement dit, vert foncé, alors que la zone la plus externe aurait plutôt une couleur rosée uniforme.

L'examen au microscope électronique (Trüb Täuber KM 4), après fixation osmique tamponnée selon Palade, montre l'existence d'un réticulum nucléolaire dense, limitant des enclaves vacuolaires claires, mais dont la superposition avec le réseau grossier visible en microscopie photonique ne paraît pas évidente. Les espaces internes représentent certainement un constituant normal. Le réseau nucléolaire est lui-même hétérogène et constitué de granules d'un diamètre supérieur à 200 Å, c'est-à-dire un peu plus gros que ceux qui ont été habituellement décrits dans les nucléoles des diverses cellules. Parfois groupés en lignes, ils sont enrobés dans une substance moins contrastée.

Le pourtour de cette sphérule nucléolaire n'est pas nettement circonscrit. Des traînées éparses dans la zone avoisinante s'y rattachent irrégulièrement (*fig.* 2). Au fur et à mesure qu'on s'éloigne du centre du nucléole, se précise et s'organise une structure concentrique, formée de bandes de plus en plus grandes, enveloppant le noyau central dense en une disposition spéciale dont nous n'avons trouvé aucune mention dans la littérature (*fig.* 2), et que nous n'avons pas observée dans les noyaux d'autres Ciliés astomes appartenant à différentes familles.

Ces bandes peuvent en imposer pour des formations filamenteuses (*fig.* 3), mais le fait que dans toutes les incidences de coupes, elles offrent l'aspect représenté dans la figure 2 (flèches), prouve qu'il s'agit de véritables lames dont l'apparence générale immédiate n'est pas sans évoquer des structures en lamelles doubles cytoplasmiques. Sur les coupes, elles apparaissent comme formées de deux feuillets qui s'accolent ou s'écartent localement et irrégulièrement. Elles peuvent être ramifiées. Elles semblent passer à la *matrix* qui enrobe les filaments de chromatine. Ainsi, entre ces derniers essentiellement constitués d'acides désoxyribonucléiques et le réticulum nucléolaire dense qu'on pourrait tenir pour principal porteur probable de l'acide ribonucléique existe, dans le macronoyau des *Haptophryidæ*, un passage structural graduel, très différent des relations de contact nucléole-chromatine jusqu'alors observées (*fig.* 3).

EXPLICATION DES FIGURES.

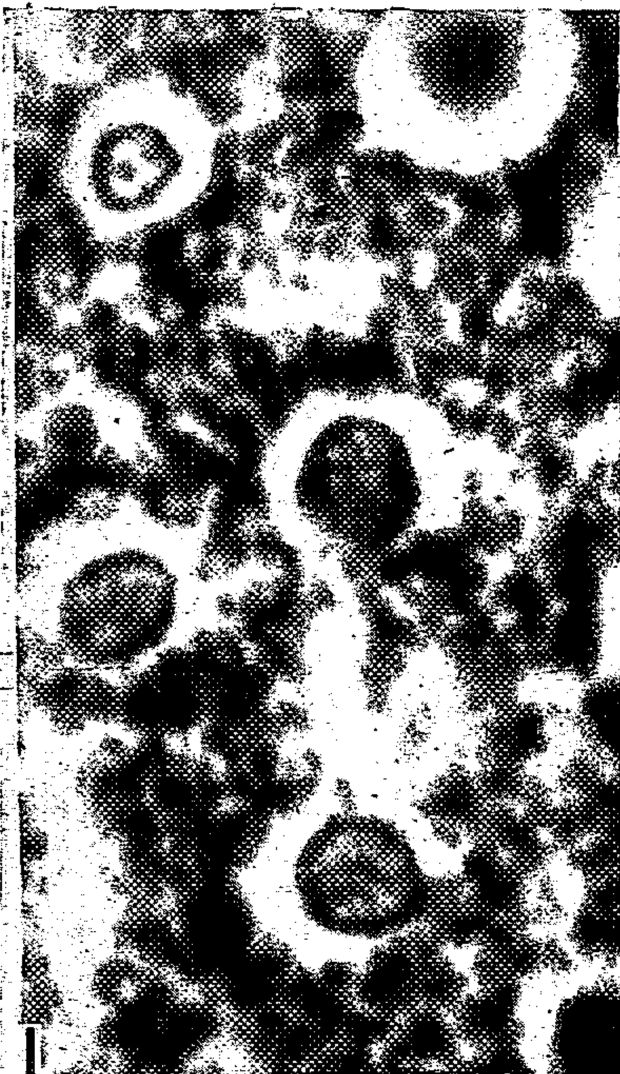
Toutes les figures se rapportent au macronucléus du Cilié *Haptophrya plethodonis*.

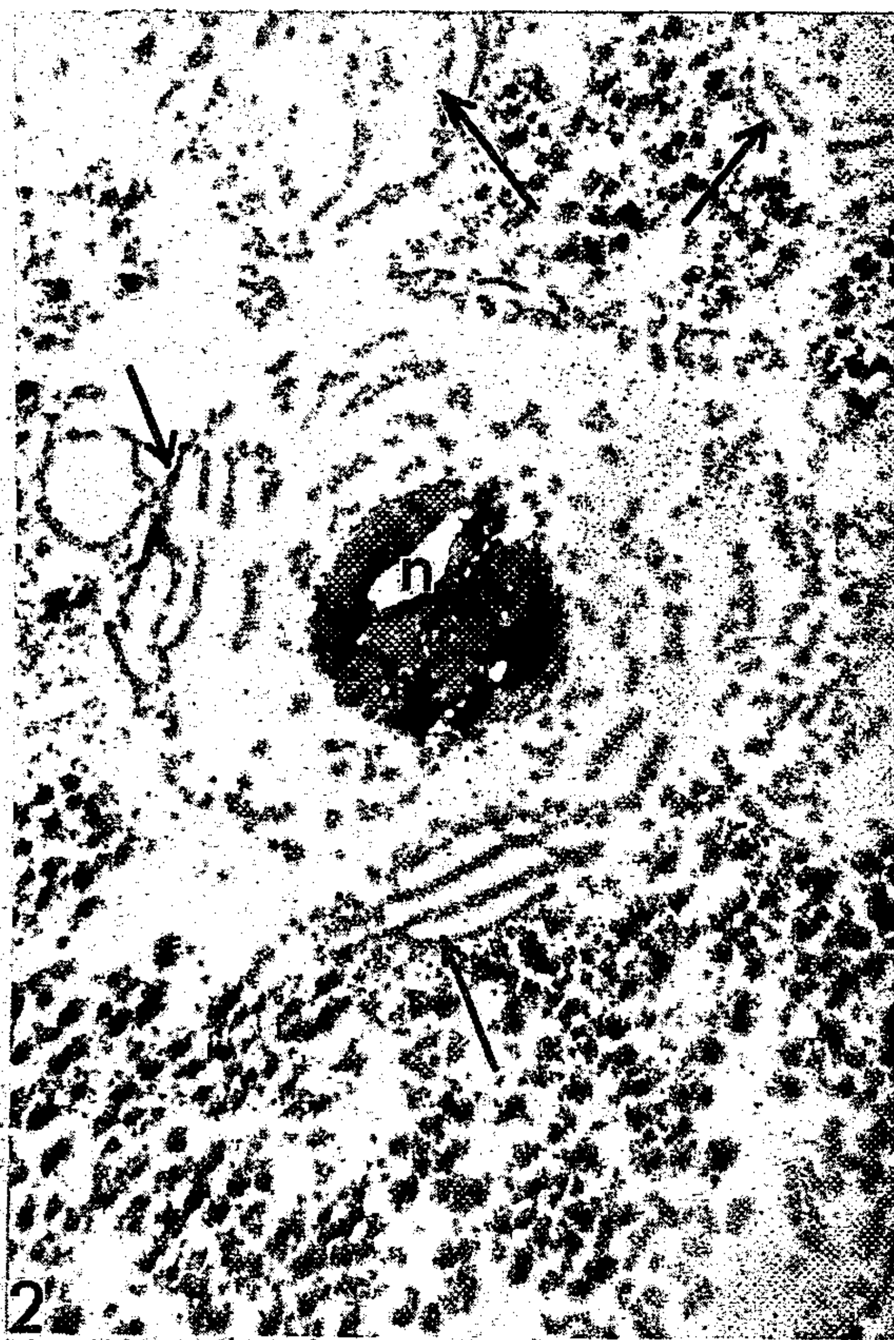
Fig. 1. — Coupe de nucléoles avec structure réticulaire. Bouin-Hématoxyline (G × 2 500).

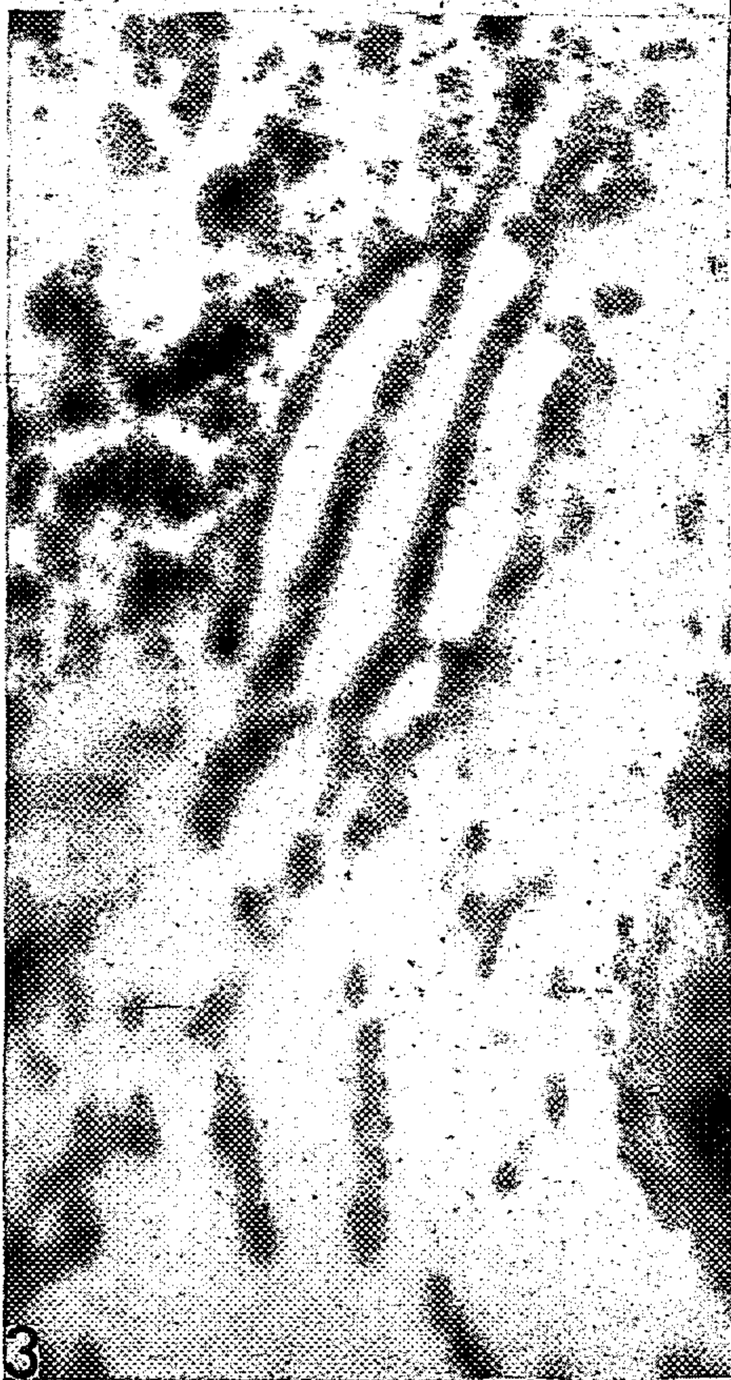
Fig. 2. — Photographie au microscope électronique. Masse nucléolaire dense (n) colorable en vert foncé au vert lumière, et auréole périnucléolaire à structure concentrique, dont la partie interne prend encore, avec ce colorant, une teinte verte diffuse, alors que sa périphérie donne une légère coloration Feulgen positive (G × 6 000).

Fig. 3. — Une partie agrandie de la figure 2. Lames trabéculaires intermédiaires entre le nucléole (*en bas, à droite*) et les filaments de chromatine (*en haut, à gauche*). (G × 22 000.)

Fig. 4. — Coupe du macronucléus. Bouin-Feulgen-vert lumière. (G × 450.)


1


n
2


3


4

La production massive d'acide ribonucléique dans le macronoyau de ces Ciliés est vraisemblablement en relation avec le caractère polyploïde du macronucléus. Il n'est pas douteux que certaines des masses nucléolaires centrales denses appliquées contre la membrane nucléaire puissent faire extrusion dans le cytoplasme.

Nous préciserons le comportement des nucléoles au cours de la division, dans un Mémoire général en cours sur les *Haptophryidæ*.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

EMBRYOLOGIE. — *Étude, par la méthode d'immunoélectrophorèse, du moment d'apparition de quelques constituants caractéristiques de l'adulte dans le foie de l'embryon de Poulet.* Note de M. **Yvon Croisille**, présentée par M. Robert Courrier.

La méthode immunoélectrophorétique permet de démontrer l'existence d'au moins 14 constituants dans l'extrait de foie de Poulet adulte et de suivre leur apparition progressive au cours du développement embryonnaire.

L'étude du moment d'apparition des différents constituants caractéristiques de l'adulte au cours du développement embryonnaire a déjà fait l'objet de nombreux travaux. Jusqu'ici la plupart des auteurs ont eu recours aux méthodes immunochimiques classiques. Dans ce travail, nous

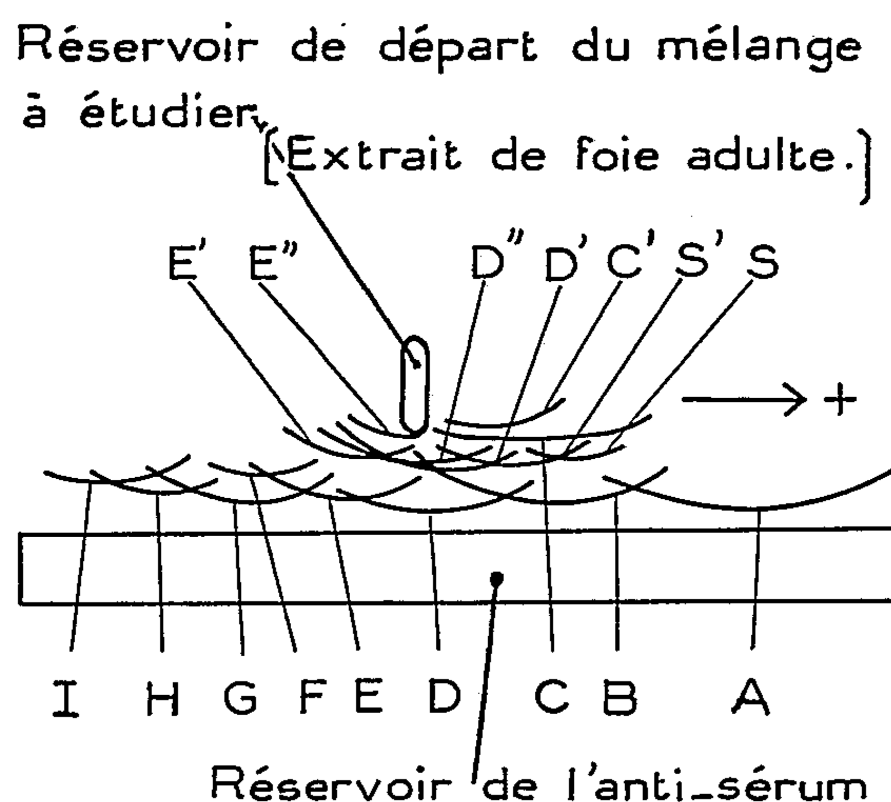


Fig. 1. — Nomenclature des lignes de précipitation obtenues avec l'extrait de foie adulte.

nous sommes adressé à une méthode nouvelle, la technique d'immunoélectrophorèse de P. Grabar et C. A. Williams [1]. Nous avons récemment exposé les avantages que présente cette méthode dans ce domaine de recherches [2]. Elle permet en effet de déterminer un nombre plus grand de constituants que toutes les autres méthodes immunochimiques, et de caractériser chaque constituant d'un mélange par une double définition, sa mobilité électrophorétique et ses propriétés immunochimiques. Grâce à cette technique, nous avons pu suivre l'apparition progressive de quelques constituants de l'adulte dans le foie embryonnaire du Poulet.

Après électrophorèse en gélose des différents extraits à étudier, nous avons fait diffuser perpendiculairement à l'axe de migration un sérum anti-foie de Poulet adulte (SAF). Ce sérum sert de réactif pour déceler les protéines caractéristiques de l'adulte dans des préparations embryon-

naires. Ainsi nous avons obtenu jusqu'à 16 lignes de précipitation distinctes pour l'extrait de foie de Poulet adulte. La nomenclature que nous avons adoptée (*fig.* 1) est basée sur l'emplacement des lignes de précipitation en partant du pôle + vers le pôle — de l'axe de migration, en tenant compte des positions relatives des lignes les unes par rapport aux autres. Par leur position les 16 lignes de précipitation observées semblent toutes correspondre à des constituants différents. En outre, elles finissent presque toutes par se croiser. L'absorption du SAF par du sérum de Poulet adulte nous a montré que les constituants S et S′ sont des constituants sériques. Aussi ne seront-ils pas retenus dans cette étude.

La distribution et le moment d'apparition des différents constituants pendant le développement sont résumés dans le tableau I. On voit que les constituants A, B, C, D, E et G sont déjà présents dans le foie de l'embryon de 6 jours et demi. Nous avons effectué deux expériences avec de l'extrait de foie d'embryons de 5 jours, et nous n'avons vu l'apparition que d'une seule ligne qui, par son emplacement, semble correspondre au constituant E. L'absence à ce stade du constituant A est surprenante, car ce constituant est présent dans l'extrait total d'embryons de 5 jours et de 3 jours. On peut penser que dans l'extrait de foie de 5 jours sa concentration n'est pas suffisante pour donner lieu à la réaction de précipitation. Par ailleurs on voit que le constituant I apparaît entre 6 jours et demi et 8 jours, F entre 9 et 13 jours, H entre 14 et 17 jours. Les constituants C′ et E′ sont présents après l'éclosion chez le jeune poussin. Enfin, les constituants D′, D″ et E″ apparaissent beaucoup plus tardivement et ne sont présents que chez la Poule adulte.

TABLEAU I.

Apparition progressive des constituants adultes au cours du développement embryonnaire.

	Constituants.													
Stades.	A.	B.	C.	C′.	D.	D′.	D″.	E.	E′.	E″.	F.	G.	H.	I.
Foie adulte	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Foie de poussin (5 jours)	+	+	+	+	+	—	—	+	+	—	+	+	+	+
Foie embryonnaire :														
17-18 jours	+	+	+	—	+	—	—	+	—	—	+	+	+	+
13-14 »	+	+	+	—	+	—	—	+	—	—	+	+	—	+
8- 9 »	+	+	+	—	+	—	—	+	—	—	—	+	—	+
6 jours 1/2	+	+	+	—	+	—	—	+	—	—	—	+	—	—
5 jours	—	—	—	—	—	—	—	+?	—	—	—	—	—	—

Aucune réaction n'a été observée entre le SAF et des extraits de foie de Souris adulte ou embryonnaire. Mais, à l'intérieur de l'espèce, nous avons observé que le sérum anti-foie réagit avec certains constituants du sérum et d'autres extraits d'organes tels que l'extrait de cerveau, d'intestin, de peau, de mésonéphros, de métanéphros, de poumon et de cœur.

Nous avons aussi noté des réactions avec le jus d'embryons de 5 jours et de 3 jours et avec le jaune d'œuf et le blanc d'œuf. L'étude de ces réactions, de même que les épreuves complémentaires qui nous permettent de conclure à l'identité des constituants embryonnaires et adultes, seront exposées dans une prochaine publication. Retenons simplement que les substances trouvées dans l'extrait de foie de Poulet embryonnaire ont la même mobilité électrophorétique, le même coefficient de diffusion dans la gélose, et qu'elles donnent une ligne de précipitation au même endroit sur l'axe de migration que les constituants correspondants du foie adulte. De plus, cette étude montre que les substances caractéristiques de l'adulte apparaissent progressivement au cours du développement embryonnaire, et qu'au moment de l'éclosion la structure chimique, principalement la structure protéique, caractéristique de l'adulte, est loin d'être réalisée.

(1) P. Grabar et C. A. Williams, *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 67-74.
(2) Y. Croisille, *Année biol.*, 34, fasc. 7-8, 1958, p. 331-351.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C.N.R.S.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Une technique permettant d'obtenir le développement des œufs d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*) *hors de l'organisme maternel.* Note de M. **Albert Raynaud** [1], transmise par M. Jacques Tréfouël.

Pour diverses recherches d'embryologie expérimentale chez l'Orvet, il était nécessaire de pouvoir intervenir aisément sur l'embryon aux divers stades de son organogénèse; du fait des difficultés liées au développement intra-utérin de cet œuf, il m'est apparu qu'une solution élégante consisterait à obtenir le développement des œufs hors de l'organisme maternel.

L'Orvet est une espèce strictement ovovivipare [ou vivipare si l'on adopte la terminologie ou la définition [2] de certains auteurs], les œufs se développant dans l'utérus maternel où s'effectue la totalité du développement embryonnaire; la membrane enveloppant l'œuf est extrêmement mince et les capillaires allantoïdiens ne sont séparés des vaisseaux utérins que par cette couche fibrillaire de quelques microns d'épaisseur; cette disposition suggère l'existence de rapports physiologiques étroits entre l'utérus maternel et l'œuf : la mère assure l'oxygénation de l'embryon, fournit l'eau nécessaire à son développement et peut-être aussi certaines substances nutritives [3], [4]; d'autre part, une diffusion vers les vaisseaux maternels, de certains métabolites de l'embryon, pourrait avoir lieu [3].

Ces considérations m'ont guidé dans l'élaboration de la technique destinée à obtenir le développement de l'œuf d'Orvet *in vitro :*

a. Pour supporter l'œuf, à enveloppe souple et fragile, j'utilise une alvéole de verre ayant la forme d'un hémi-ellipsoïde (de 12×18 mm environ) à grand axe horizontal, percé d'un orifice à sa partie inférieure; ces alvéoles sont juxtaposées en groupe [5] de 8 à 10 et forment ainsi un ensemble (*fig.* 1), destiné à être introduit dans un cristallisoir (*fig.* 2) contenant le milieu liquide et garni de tubulures permettant de renouveler l'atmosphère ou d'insuffler, si nécessaire, de l'oxygène.

b. Comme milieu dans lequel se développent les œufs, j'ai utilisé surtout le mélange suivant : deux tiers de volume d'albumine d'œuf de poule, un tiers de solution de Tyrode (enrichi de KCl jusqu'à 1 ‰); grâce à la richesse du blanc d'œuf en lyzozyme, ce milieu présente une bonne résistance à l'infection [6] et il contient en outre des éléments nutritifs susceptibles d'être utilisés par l'embryon; dans les cas nécessitant un examen fréquent des œufs, j'ai ajouté au milieu, de la néomycine « Diamant ».

Le milieu, préparé stérilement, est versé dans le cristallisoir contenant l'ensemble d'alvéoles (stérilisé à sec), jusqu'à un niveau correspondant au bord supérieur des alvéoles; les œufs, prélevés aseptiquement dans les oviductes, sont recueillis à l'aide d'une curette de Volkmann n° 4, à bords

émoussés, et placés chacun dans une alvéole de verre, vitellus en bas; la moitié supérieure de l'œuf contenant l'embryon est ainsi située hors du milieu liquide (*fig.* 3) et peut s'oxygéner, tandis que la moitié inférieure de l'œuf, immergée, peut éventuellement recevoir des matériaux nutritifs et éliminer des déchets. Le cristallisoir est fermé, et un peu d'oxygène est insufflé dans l'air intérieur; il est ensuite déposé, dans un dessiccateur à tubulures, dont la partie inférieure contient de l'eau distillée et dans lequel on insuffle également de l'oxygène. Le dessiccateur est alors placé dans une étuve à incubation réglée à 26°. Les œufs sont observés chaque jour à travers la paroi supérieure du cristallisoir, l'atmosphère est enrichie en oxygène chaque 24 h et le milieu est renouvelé tous les 4 à 5 jours.

Dans ces conditions, un développement de nombreux œufs ainsi incubés *in vitro* dès leurs premiers stades, a été obtenu pendant des périodes allant jusqu'à 26 jours; d'autre part, des œufs placés en culture à la moitié de leur développement, ont pu être amenés jusqu'à terme. La morphologie externe des embryons ainsi obtenus, était normale (*fig.* 4) et leur poids et leur taille sensiblement normaux (l'étude des organes internes n'a pas encore été faite).

D'autres milieux de culture ont été préparés (7) en variant les concentrations du premier, en remplaçant la solution de Tyrode par la solution de Hanks ou par le milieu synthétique de Morgan, Morton et Parker (1959) (milieu 199, modifié, préparé par le service de Sérothérapie de l'Institut Pasteur).

Cette méthode, qui m'a permis de réaliser des interventions variées sur l'embryon (irradiations localisées, au moyen des rayons X; action de substances chimiques), ouvre de larges possibilités expérimentales. Je me propose d'étendre son emploi en faisant varier la composition du milieu et en l'appliquant à des œufs d'autres espèces vivipares de Sauriens et d'Ophidiens.

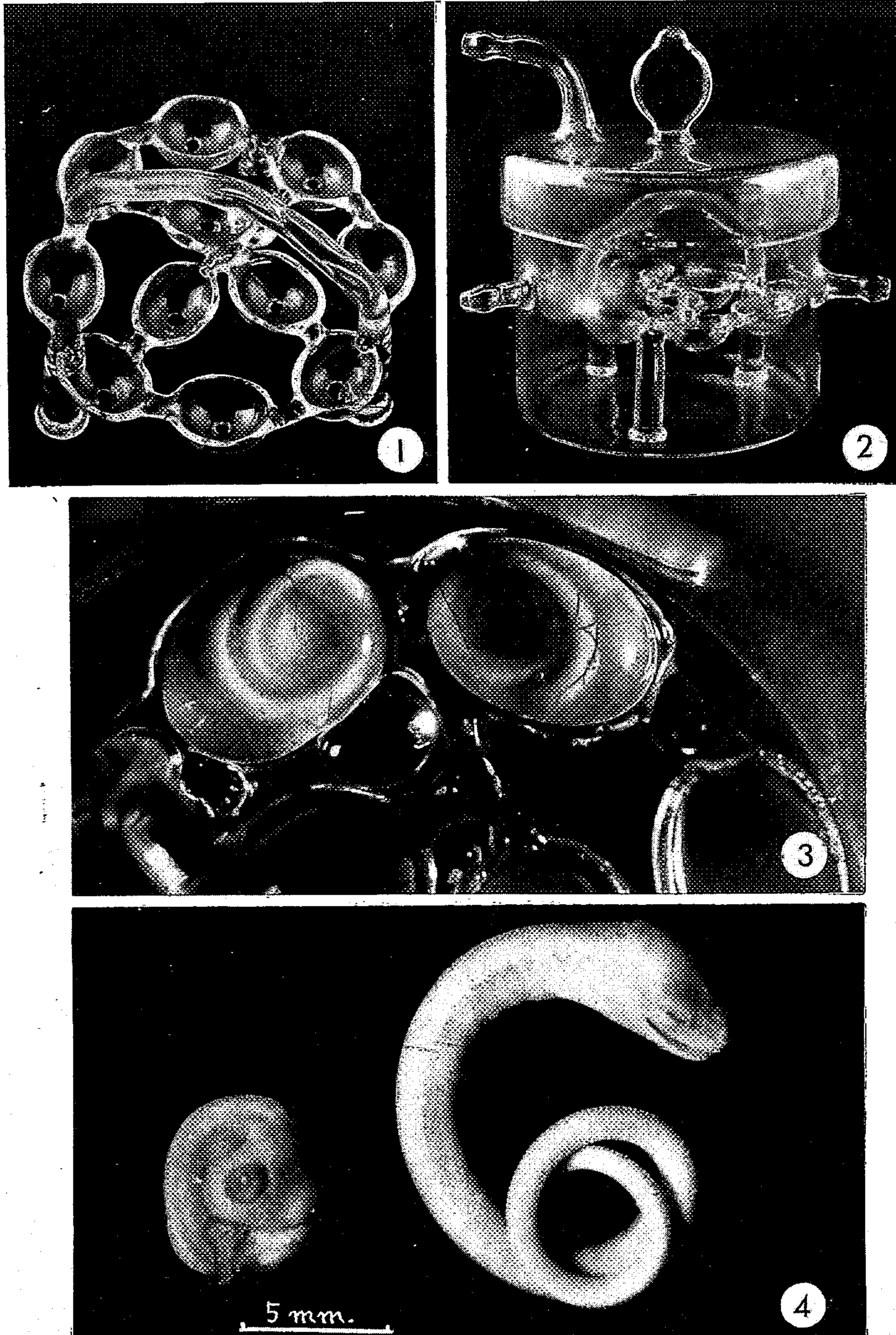
(1) Avec l'assistance technique de Mlle J. Defoort, du C. N. R. S.

(2) R. M. MILLER, in *Comparative Endocrinology* (*Proc. of the Columbia Univ. Symp on comp. Endocr.*), édit. par A. Gorbman, 1958, p. 449-516.

(3) L. Jacobi (*Z. Wiss. Zool.*, 148, 1936, p. 401-464) a montré que chez l'Orvet l'utérus maternel est très richement vascularisé, ses vaisseaux faisant saillie dans l'épithélium, et ne laissant qu'une très mince couche cellulaire entre eux et l'œuf; les cellules de l'épithélium, outre la formation de l'enveloppe de l'œuf semblent avoir — surtout les cellules des canaux excréteurs des glandes utérines — une fonction particulière. De plus l'enveloppe membraneuse de l'œuf est, chez l'Orvet, extrêmement mince (2 à 3 fois plus mince que chez *L. Vivipara*).

(4) H. HRABOWSKI (*Z. Wiss. Zool.*, 128, 1926, p. 305-382) a décrit l'existence, à un stade précoce, entre l'enveloppe de l'œuf et l'ectoblaste, d'une mince couche de matière vraisemblablement albumineuse pouvant représenter un matériel nutritif (type de nutrition embryotrophique). D'autre part, on sait que chez certains serpents vivipares, la mère fournit à l'embryon des acides aminés (cas du *Thamnophis s. sirtalis* : H. CLARK, B. FLORIO et R. HUROWITZ, *Copeia*, n° 1, 1955, p. 9-13).

(5) Ensembles d'alvéoles et cristallisoirs ont été réalisés par M. Ch. Amate.



1. Ensemble d'alvéoles de verre (réduit à 3/4). 2. Cristallisoir à tubulures contenant l'ensemble d'alvéoles (réduit de 1/2). 3. Deux œufs d'Orvet se développant dans leur alvéole de verre depuis 19 jours (G × 1,5). 4. *A gauche,* un embryon d'Orvet fixé au moment du prélèvement des œufs (poids = 65,5 mg); *à droite,* un embryon d'un œuf de la même portée, incubé *in vitro* pendant 16 jours (poids = 155,5 mg) (G × 4 pour les deux embryons).

(6) J'avais déjà utilisé le blanc d'œuf pour ces cultures, en 1958; récemment Vakaet et Pintelon L. (*C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 175-176) ont montré qu'un milieu constitué par du blanc d'œuf, de la solution de Tyrode et de l'extrait d'embryon donnait de bons résultats pour la culture *in vitro* d'ébauches d'organes d'Oiseaux et de Mammifères.

(7) Divers auteurs ont déjà obtenu le développement hors de la mère, des œufs extraits de l'utérus chez certains lézards ovipares ou ovovivipares; H. Giersberg (*Z. Wiss. Zool.*, 120, 1923, p. 1-97) mentionne que des œufs récemment fécondés de *L. agilis* [espèce qui présente une tendance à la viviparité, l'embryon commençant à se développer dans l'utérus maternel et atteignant fréquemment au moment de la ponte, une longueur de 10 mm (Rollinat, 1934]), qu'il avait retirés hors de l'utérus, se sont développés dans le sable humide stérilisé aussi bien que dans l'oviducte maternel. Mes essais étaient terminés quand j'eus connaissance des expériences de M. Panigel (*Ann. Sc. Nat.*, 18, 1956, p. 569-668) qui a réussi à cultiver des œufs utérins du lézard *Zootaca vivipara*, en boîte de Pétri sur coton hydrophile imbibé de NaCl à 6 ‰; ce procédé a permis à l'auteur d'obtenir un développement des embryons presque jusqu'à terme, mais avec d'assez fortes variations dans la croissance des embryons d'une même culture et des poids inférieurs à la normale.

(*Institut Pasteur, Laboratoire de Sannois, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Hypertrophie du corps jaune chez la Ratte à antéhypophyse greffée dans le rein et recevant du propionate de testostérone. Sécrétion d'un œstrogène par le corps jaune.* Note de M. **Jean-Jacques Alloiteau**, présentée par M. Robert Courrier.

Après transfert de l'hypophyse dans le rein, le propionate de testostérone provoque encore l'hypertrophie des corps jaunes. Ceux-ci ont alors une double sécrétion : *a.* celle de progestérone est conditionnée par la prolactine du greffon; *b.* celle d'œstrogène, indépendante de la prolactine, résulte peut-être de la conversion de la testostérone en un œstrogène.

Chez la Ratte, de fortes doses d'œstrogène transforment les corps jaunes (C. J.) en gros C. J. d'aspect gestatif, à grosses cellules, que l'hypophyse soit en place (1) ou greffée sous la capsule rénale (2), (3). Pourvu que le traitement débute durant l'œstrus (4), (5), le propionate de testostérone (P. T.) a le même effet chez la Ratte intacte (6), (4), (7), (5), permettant le déciduome traumatique (7), (8), qui indique une sécrétion de progestérone. On pense que le P. T. a stimulé la sécrétion de prolactine hypophysaire (5).

I. *Le propionate de testostérone provoque encore l'hypertrophie du corps jaune lorsque l'antéhypophyse a été greffée sous la capsule du rein.* — Plusieurs semaines après le transfert de l'hypophyse sous la capsule rénale, on vérifie que les ovaires portent de beaux C. J., de taille pseudogestative et l'on fait neuf injections quotidiennes de 1 mg de P. T. Au terme du traitement, le volume des C. J. a doublé, comme celui des cellules lutéiniques. Les cornes utérines sont très grosses, violacées, sans liquide. L'épithélium vaginal est intensément stratifié et mucifié. C. J., utérus et vagin sont tels qu'on les observe en fin de gestation. Ainsi le P. T. conserve-t-il le pouvoir d'hypertrophier le C. J., bien que l'hypophyse ait perdu ses connexions avec l'hypothalamus.

II. *Le propionate de testostérone est sans effet apparent sur le corps jaune après ablation du greffon.* — Des femelles subissent le même traitement, commencé dans l'heure qui suit l'ablation du greffon. Les C. J. ne s'hypertrophient plus. Les cornes sont peut-être un peu moins grosses et violacées que les précédentes; le vagin est fortement stratifié et mucifié.

III. *La sécrétion d'œstrogène par le corps jaune explique la mucification vaginale.* — *a.* Certaines rattes à hypophyse transplantée n'ont pas de C. J. Le même traitement androgène retentit peu sur l'utérus qui reste mince et pâle; l'épithèlium vaginal, à peine stratifié, présente la très discrète mucification due aux androgènes, sans comparaison possible avec celle de l'expérience I.

b. Ce n'est pas à l'action synergique du P. T. injecté et de la progestérone probablement sécrétée par le C. J. qu'est due la très belle mucification de l'expérience I : en effet, chez des rattes à hypophyse transplantée,

mais sans C. J., l'addition au traitement androgène habituel de 4 ou 10 mg de progestérone laisse le vagin et les cornes dans le même état que dans l'expérience III *a*.

c. Mais si l'on ajoute au P. T. et à la progestérone 10 µg d'œstradiol par jour, la mucification est aussi belle que dans l'expérience I.

IV. *Une fraction de corps jaune provoque encore une belle mucification vaginale.* — Privons une ratte à hypophyse transplantée de tous ses C. J., sauf un; le même traitement au P. T. cause encore une mucification de type gestatif. Bien plus, le transfert de l'hypophyse dans le rein peut être suivi d'une destruction quasi totale des C. J. qui sont très petits. Le P. T. double encore le volume de leurs cellules qui prennent l'aspect gestatif. Dès que l'ensemble de ces C. J. atteint ou dépasse le 1/8e du volume d'un C. J. gestatif normal, la mucification est de type gestatif.

V. *Les corps jaunes sont-ils fonctionnels sous traitement au propionate de testostérone ?* On sait qu'ils le sont avant traitement chez des rattes à hypophyse transplantée ([9]). Le sont-ils sous traitement ? Chez six rattes de ce type, nous reprenons l'expérience I, mais en plaçant des fils dans l'utérus 4 ou 6 jours après le début du traitement. Aucun déciduome, même microscopique, n'est obtenu. Or pour Fluhmann et Laqueur ([8]), il s'en forme dans ces conditions chez la Ratte intacte. Nous avons répété l'expérience de ces auteurs sur des femelles intactes, passant des fils au 6e jour d'un traitement commencé le jour de l'œstrus : sur quatre rattes recevant 1 mg de P. T. par jour, deux constituent des déciduomes; aucun n'est observé chez les trois rattes recevant 2 mg par jour. Nos résultats sont inférieurs à ceux de Fluhmann et Laqueur; faut-il incriminer l'origine différente des animaux ou de l'hormone utilisée ? L'échec enregistré sur les rattes à hypophyse transplantée s'explique peut-être aussi par le fait que les rapports fonctionnels entre œstrogène et progestérone pourraient être modifiés par l'absence de plusieurs hormones hypophysaires. Cependant trois arguments indiquent que les C. J. de l'expérience I sont fonctionnels : *a*. la mucification y est plus belle que dans l'expérience II; *b*. alors que dans l'expérience I le volume des C. J. double, il est inchangé dans l'expérience II où manque le greffon. Or on ne conçoit guère cette hypertrophie qu'en présence de prolactine hypophysaire [rattes à hypophyse en place ou greffée recevant de l'œstrogène ([1]), ([3])] ou placentaire ([10]); *c*. les C. J. sont fonctionnels si l'hypophyse est en place ([7]), ([8]).

Discussion. — Elle sera limitée au problème de la sécrétion d'un œstrogène par le C. J. Pour Noble ([11]), chez la Ratte privée d'hypophyse recevant au moins 2 mg de P. T. par jour, le vagin se kératinise si l'ovaire contient des C. J. pourtant non fonctionnels; il y a mucification (sans nul doute discrète, de type purement androgénique) si les C. J. font défaut. Cet auteur suppose que les C. J. convertissent l'androgène en œstrogène. Nous avons répété cette expérience, injectant pendant 9 jours 1 mg de P. T., en commençant soit le jour de l'hypophysectomie, soit 3 jours

plus tard; au terme du traitement, l'épithélium vaginal, moyennement ou fortement stratifié, n'est jamais kératinisé; la mucification y est médiocre, moyenne ou belle (de type gestatif), généralement kystique. Dans notre expérience II, simple variante de la précédente, la mucification est encore plus belle. Là où Noble note une kératinisation, nous obtenons une mucification; mais ce type de mucification suppose l'intervention d'un œstrogène, agissant en synergie, soit avec la progestérone, soit avec le P. T. (12), de telle sorte que, comme Noble, nous concluons à la sécrétion d'un œstrogène par le C. J. Ceci nous permet d'étendre à un type au moins de C. J. fonctionnel la faculté reconnue par Noble au C. J. non fonctionnel de l'hypophysectomisé de sécréter un œstrogène en réponse à un traitement par le P. T., probablement par transformation du P. T. en œstrogène. Ainsi le C. J. fonctionnel a-t-il deux fonctions distinctes : *a.* la sécrétion de progestérone, conditionnée par la prolactine; *b.* la sécrétion d'œstradiol, qui, au moins dans certaines circonstances, est indépendante de la prolactine, mais tributaire de la présence d'un androgène.

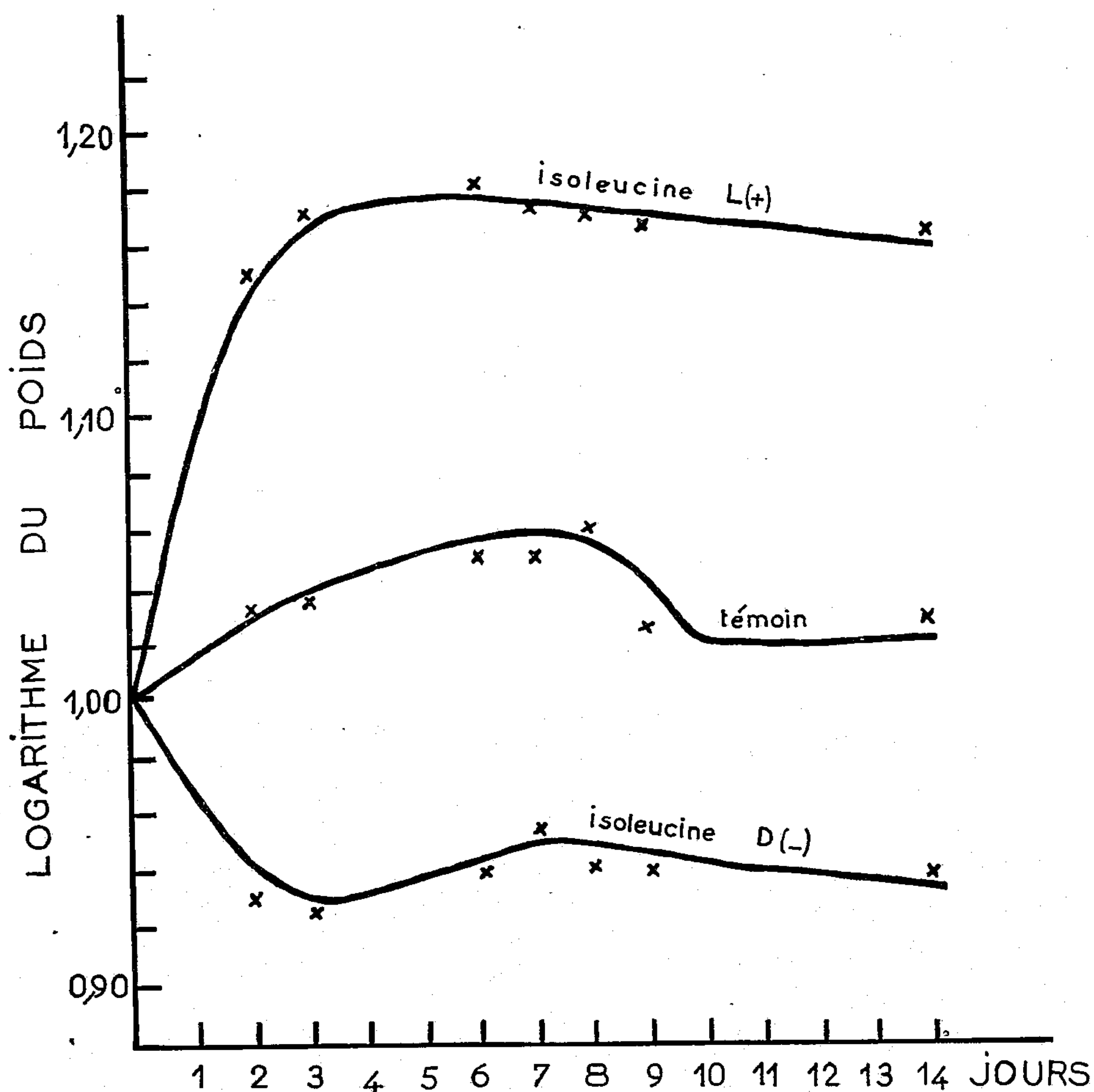
(1) *Voir* le rapport de L. Desclin, *Endocrinologie sexuelle. Questions d'actualité.* Rapport de la *IIe Réunion des Endocrinologistes de langue française,* Doin et Masson, Paris, 1953.
(2) L. Desclin, *Annales d'Endocrinologie,* 11, 1950, p. 656.
(3) J. W. Everett, *Endocrinology,* 58, 1956, p. 786.
(4) J. M. Wolfe et J. B. Hamilton, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.,* 37, 1937, p. 189.
(5) G. L. Laqueur et C. F. Fluhmann, *Endocrinology,* 30, 1942, p. 93.
(6) V. Korenchevsky, M. Dennison et K. Hall, *Biochem. J.,* 31, 1937, p. 780.
(7) T. Mc Keown et S. Zuckerman, *Proc. Roy. Soc.* (B), 124, 1937, p. 362.
(8) C. F. Fluhmann et G. L. Laqueur, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.,* 54, 1943, p. 223.
(9) M. Nikitovitch-Winer et J. W. Everett, *Endocrinology,* 62, 1958, p. 522.
(10) J.-J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.,* 151, 1957, p. 2009.
(11) R. L. Noble, *J. Endocrinology,* 1, 1939, p. 184.
(12) J.-J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.,* 145, 1951, p. 370.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action des antipodes optiques de l'isoleucine sur la croissance d'*Ervum Lens. Note (*) de M. **Jacques Nicolle**, Mme **Geneviève Coste-Sodigné**, Mlle **Jacqueline Diot**, présentée par M. Robert Courrier.

Pour les concentrations utilisées de D(—)-isoleucine, un effet ralentisseur de la croissance a pu être observé. Ceci semble confirmer pour des organismes plus évolués, les résultats obtenus par l'un de nous (1) avec diverses espèces bactériennes.

On a mis à germer des graines d'*Ervum Lens*, de race pure Vilmorin, dans des boîtes de Pétri (sur billes de verre de 4 mm de diamètre) dans de



l'eau bidistillée sur « Pyrex ». Au bout d'une dizaine de jours, les plantules présentaient une racine unique et deux premières feuilles bien développées permettant la photosynthèse. On a prélevé alors des unités au même stade de croissance et l'on a détaché les cotylédons afin d'éliminer

l'influence des aliments de réserve. Puis on a placé les plantules pendant 24 h dans l'eau bidistillée afin qu'elles épuisent ce qui pourrait rester comme trace d'éléments nutritifs et pour que la plaie se cicatrise. Ensuite après avoir été épongées elles ont été pesées (balance de torsion $\pm$ 0,10 mg) elles sont reportées dans des boîtes de Pétri contenant : de l'eau bidistillée, seule pour les témoins ou additionnée de L (+)-isoleucine ou de D (—)-isoleucine aux concentrations que nous indiquons ci-après. La culture s'effectuait dans une enceinte constituée en partie par une toile « Agricolène » perméable aux gaz et aux rayons lumineux. L'humidité était maintenue constante à l'intérieur. La température a pu varier de 20 à 25° C. Éclairage uniforme (lumière 10 h puis obscurité 14 h). On a procédé chaque jour à la pesée individuelle des plantules.

Pour des concentrations de 0,025 et 0,050 % nous avons constaté que l'isomère naturel L (+)-isoleucine avait une action exaltante alors que le non naturel D (—)-isoleucine possédait un pouvoir ralentisseur, comme il apparaît sur les courbes que nous présentons. Ceci est en parfait accord avec les résultats obtenus par l'un de nous sur des espèces bactériennes ([1]). Des expériences préparatoires exécutées sur plus de 2 000 plantules pour des concentrations de 0,500, 0,050 et 0,0005 % nous avaient fourni des résultats analogues.

Pour des proportions plus fortes (1 %) la L (+)-isoleucine ne s'est pas montrée favorable (il est connu qu'à certaines doses ce corps peut être toxique) alors que la D (—)-*isoleucine a toujours manifesté son effet inhibiteur.*

Les plantules ne possédant plus d'éléments nutritifs et le développement s'effectuant seulement dans l'eau bidistillée, nous pensons que le phénomène mis en évidence peut être attribué à la différence d'orientation spatiale des molécules des deux antipodes de l'isoleucine agissant sur les réactions enzymatiques qui règlent la croissance.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

([1]) J. NICOLLE, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 252.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Phosphorylation et perphosphate.* Note (*) de M. **Pierre Heitzmann** et Mme **Geneviève Rat**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le perphosphate peut exercer sur les êtres vivants une action toxique qui n'est pas due spécifiquement à sa fonction peroxyde, mais qui est attribuable à la déformation de la molécule d'acide phosphorique.

Les travaux de ces vingt dernières années ont précisé chez l'être vivant, le rôle du phosphate comme transporteur de l'énergie des oxydoréductions. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier aussi l'action physiologique d'autres dérivés du phosphore. Nous avons abordé ce problème par le perphosphate, qui n'a pas encore donné lieu à beaucoup de publications.

Les peroxydes se rencontrent dans les milieux biologiques. Les catalases les détruisent et les peroxydases sont capables de transporter leur oxygène sur les polyphénols. Les cultures de pneumococcus en forment à la concentration maximale de 6.10^{-3} N ([1]). Leur formation proviendrait de l'oxydation par simple voie chimique, de composés réducteurs, comme le glutathion ([2]). Elle peut conduire à l'inhibition de la culture, si de la catalase n'est pas présente ([3]). Les peroxydes stimulent à dose faible, la croissance des levures et de bien d'autres microorganismes ([4]). Ils ont une action inductive qui commence à être étudiée. De nombreux peroxydes organiques sont effectivement mutagènes. Avec *Staphylococcus Aureus* en culture irradiée, la formation de peroxyde va de pair avec l'augmentation du nombre des mutants, qui restent très sensibles à l'action toxique de l'eau oxygénée ([5]). Avec *B. Megatherium*, l'addition de peroxyde induit, dans certaines conditions, la formation de bactériophage ([6]).

Nous avons préparé le perphosphate par électrolyse d'une solution de phosphate de potassium, en présence de fluorure et de chromate de potassium, suivant la méthode indiquée par Fichter et Gurtzwiller ([7]). Nous l'avons purifié par l'intermédiaire de son sel de Baryum et double décomposition de ce dernier avec le sulfate de potassium.

Nous obtenons ainsi un produit contenant 70 % de perphosphate ($K_4P_2O_8$).

En éliminant préalablement le phosphate minéral sous forme de phosphate ammoniacomagnésien, nous avons obtenu un produit pur.

Le pouvoir oxydant des solutions de ce sel est titré par l'iodure de potassium en milieu acide et en présence d'ions cuivre, qui accélèrent et régularisent sa décomposition. Ces solutions se décomposent lentement à la température du laboratoire.

Le perphosphate est toxique pour les microorganismes et les animaux. Cependant, si la levure supporte un titre supérieur à 10^{-2} N, le *B. Mega-*

therium, qui ne contient pas de catalase, ne se développe pas quand le titre est de 2.10^{-2} N. La souris est tuée par 5 à 10 mg de perphosphate, injecté par voie intrapéritonéale ([8]).

La cocarboxylase de la levure de bière est insensible au perphosphate à un titre de 10^{-2} N.

Mais l'action la plus caractéristique est celle que nous avons observée sur la phosphorylation du glucose, en présence de levure de bière traitée au toluène. Nous avons comparé son action à celle des deux inhibiteurs bien connus : l'arséniate et le fluorure de sodium.

A 1 g de levure de bière fraîche, nous avons ajouté 2,5 ml de glucose 10 %, 2,5 ml de phosphate de potassium 0,25 M à pH 6, 0,1 mg hexose diphosphate, 1 ml eau, une goutte de toluène. Le mélange est maintenu à 31° et le phosphate minéral est dosé aux temps 0, 1 h et 4 h.

Aux doses faibles, nous observons pour ces trois poisons, un effet accélérateur, aux doses plus élevées, il y a inhibition.

	Arséniate.	Fluorure de sodium.	Perphosphate.
Dose accélérant la phosphorylation.......	10^{-5} M	25.10^{-5} M	2.10^{-5} M
Dose inhibant de 50 % la phosphorylation.	10^{-3} M	$2,5.10^{-3}$ M	10^{-3} M

Nos recherches nous portent à croire que le perphosphate n'agit pas ici par sa fonction peroxyde, mais qu'il se comporte comme un antimétabolite. La molécule de phosphate déformée par la présence d'oxygène supplémentaire, prend dans la réaction enzymatique, la place de la molécule de phosphate, en bloquant l'action de ce dernier. Nous cherchons actuellement à préciser sur quelles étapes de la glycolyse, elle agit d'une façon élective.

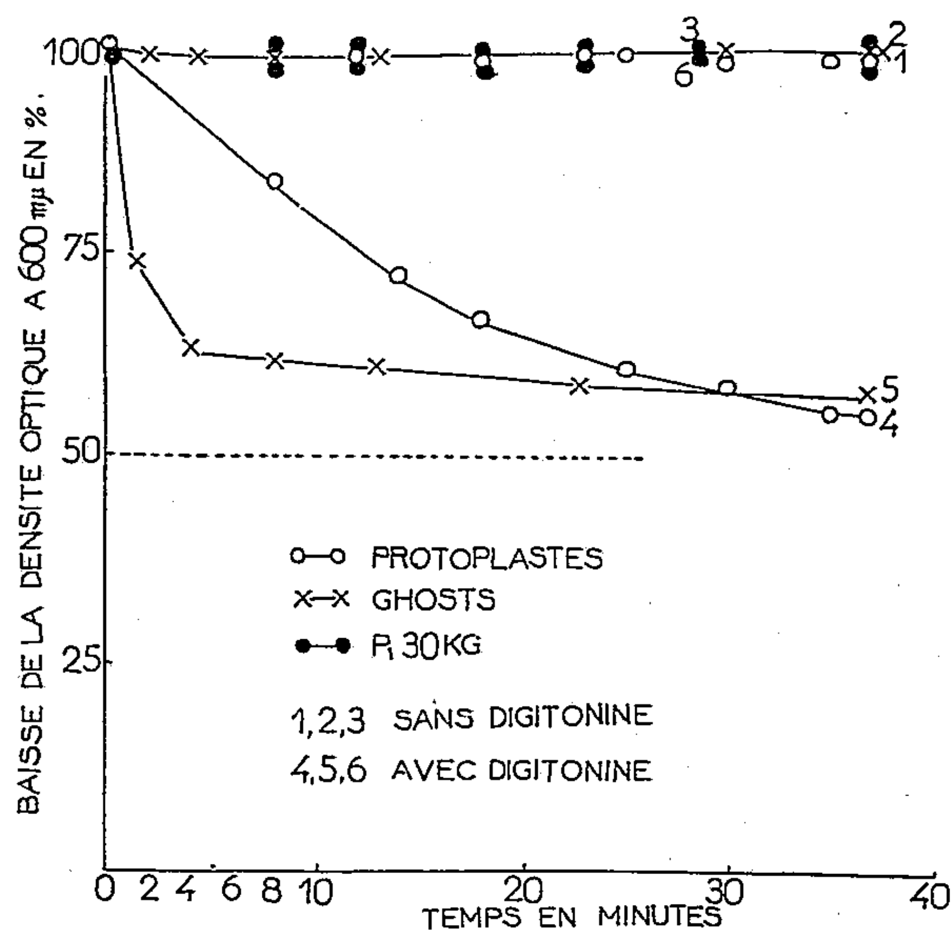
(*) Séance du 5 octobre 1959.

([1]) BENJAMIN STANLEY PLATT, *Biochem. J.*, 21, 1927, p. 19.
([2]) DONALD A. RAPPOPORT, JAMES A. GREEN et JOSEPH H. GAST, *Arch. Biochem. and Biophys.*, 63, 1956, p. 343.
([3]) H. PROOM, J. WOIWOOD, JOAN M. BARNES et W. G. ORBELL, *J. Gen. Microbiol.*, 4, 1950, p. 270.
([4]) JOHANNES VAN LOON, *C. A.*, 23, 1929, p. 5271.
([5]) ORVILLE WYSS, FELIX HAAS, J. B. CLARK et WILSON S. STONE, *J. Cellular Comp. Physiol.*, 35, suppl. 1, 1950, p. 133.
([6]) A. LWOFF et F. JACOB, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2308.
([7]) FICHTER et GURTSWILLER, *Helv. Chim. Acta*, 11, 1928, p. 323.
([8]) Cette toxicité a été déterminée avec la collaboration de M. Fernand Boyer.

(*Institut Pasteur, Service des Fermentations.*)

BIOCHIMIE. — *Lyse des protoplastes de* E. coli *par la digitonine en milieu hypertonique et fractionnement du lysat par centrifugation différentielle.* Note de MM. **Bention Nisman** et **Hiroshi Fukuhara**, présentée par M. Jacques Trefouël.

Nous avons relaté précédemment (1) que la digitonine utilisée simultanément avec choc osmotique entraîne la lyse des protoplastes. Les expériences précédentes étant effectuées en milieu hypotonique peu propice pour expérimentation avec des protoplastes, nous avons modifié les conditions afin d'amener une preuve directe de l'action de la digitonine.



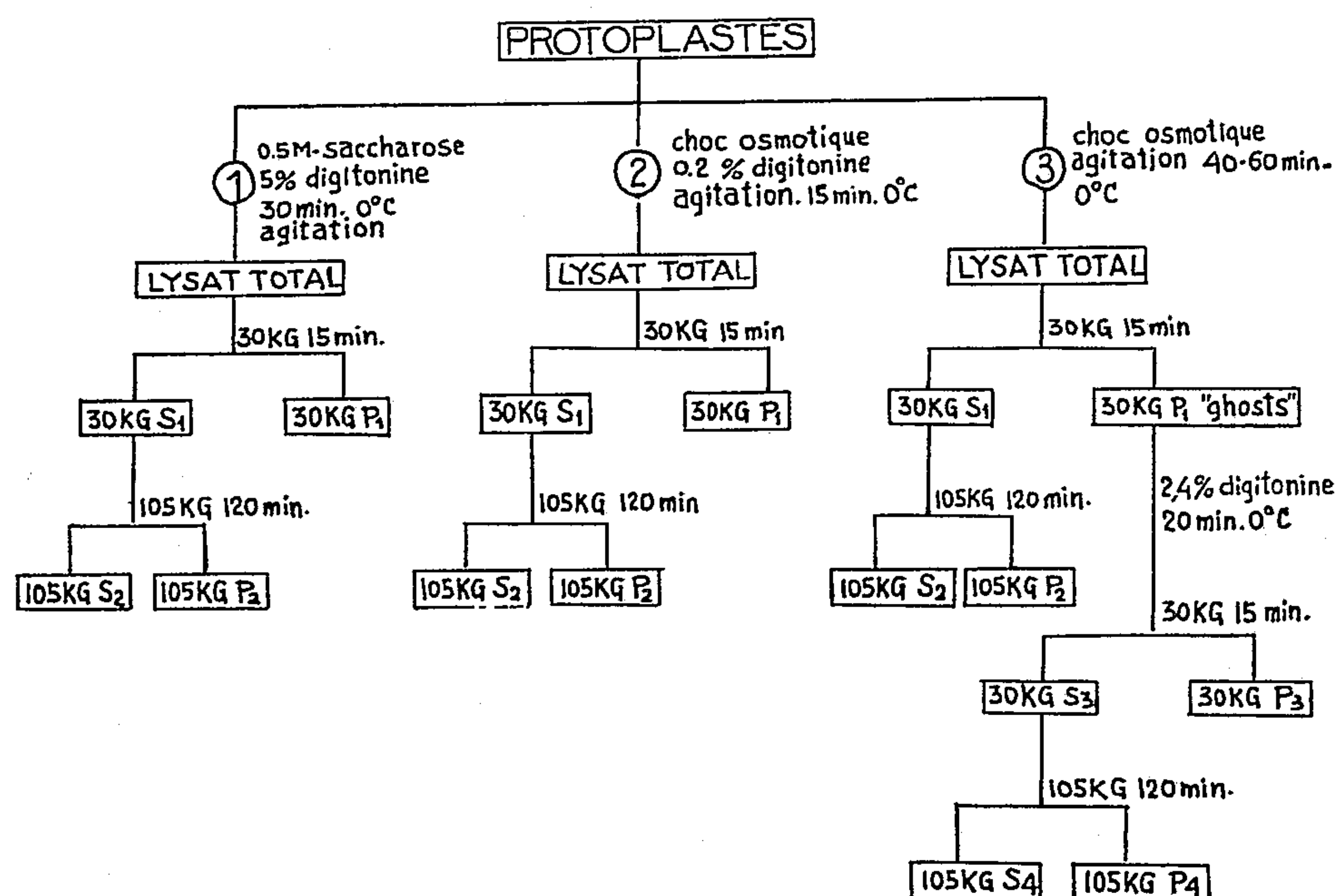
La figure 1 montre que la densité optique d'une suspension de protoplastes (dans du saccharose 0,5 M, $MgSO_4$ 0,01 M, tampon TRIS 0,01 M) commence à baisser immédiatement après contact avec la digitonine (3-6 % concentration finale) et finit par atteindre après 30 mn une valeur minimale d'absorption mesurée à 600 mμ. La valeur minimale atteinte représente 56 % de la valeur initiale. L'effet lytique de la digitonine se manifeste plus rapidement sur les membranes cytoplasmiques (préparées à partir de protoplastes lysés par choc osmotique et 40 mn d'agitation à 0° C, et recueillis par centrifugation à 30 000 g : P 30 kg-« ghosts ») que sur les protoplastes. L'arrêt de la chute de la densité optique provoquée par la présence de la digitonine peut s'expliquer ainsi :

a. Libération par la digitonine à partir des protoplastes d'une substructure cellulaire résistant à ce composé.

b. Absorption due à la présence de parois cellulaires.

En effet, si l'on traite de nouveau la fraction isolée par centrifugation à 30 kg des lysats (obtenue par la méthode 1, schéma 1) par la digitonine on n'observe plus de modification de la densité optique (*fig.* 1, systèmes 3 et 6). Ces observations sont en accord avec l'hypothèse *a*.

Le schéma suivant indique les différentes fractions obtenues par l'application des trois procédés de lyse.



La variation de la tonicité du milieu de lyse influe peu sur la constitution macromoléculaire comme cela apparaît dans le tableau I. Les rapports RNA (acide ribonucléique)/protéine et DNA (acide désoxyribonucléique)/protéine sont sensiblement identiques pour les sédiments P 30 kg isolés par les méthodes 1 ou 2. Cependant, si l'on se réfère aux protoplastes lysés d'abord par choc osmotique (méthode 3) et par digitonine ensuite on constate de petites différences concernant la teneur en DNA par rapport aux protéines (DNA/protéine, 0,057 au lieu de 0,072 ou 0,083). Tous ces sédiments renferment 75-80 % du DNA, 50 % de protéine et 40 % du RNA du lysat total.

Les surnageants S_1 30 kg permettent l'isolement de deux nouvelles subfractions : 1° P 105 kg ayant une constitution ribosomique (RNA/protéine 0,79-1) contenant la majeure partie du RNA de S_1 30 kg. Notons en passant que P 105 kg résiste à la ribonucléase; 2° S 105 kg qui contient tout le RNA soluble de faible poids moléculaire accepteur dans la réaction d'activation des acides aminés (AA) par l'ATP. Toutes ces fractions ont été analysées pour leur potentialité d'activer les AA. Les résultats exposés dans le tableau II montrent que la plus forte activité spécifique est exhibée

TABLEAU I.

Analyse des fractions obtenues par la lyse en présence de la digitonine (en mg).

Fraction.	Protéine.	RNA.	DNA.	RNA/Protéine.	DNA/Protéine.
1. Protoplastes	540	125	20,5	0,23	0,038
Lysat total	481	125	19,3	0,25	0,039
30 kg P_1	210	46	15,0	0,22	0,072
30 kg S_1	200	54	3,82	0,27	0,019
105 kg P_2	62	47,4	0,95	0,77	0,015
105 kg S_2	126	7,2	2,18	0,057	0,017
2. Protoplastes	1030	257	48,5	0,25	0,048
Lysat total	1030	257	48,5	0,25	0,048
30 kg P_1	505	136	42	0,25	0,083
30 kg S_1	397	116	8,7	0,29	0,022
105 kg P_2	130	102	4,3	0,79	0,033
105 kg S_2	236	14,4	5,44	0,065	0,023
3. Protoplastes	271	94	12,1	0,35	0,045
Lysat total	267	94	12,1	0,35	0,045
30 kg P_1 « ghosts »	189	58	8,2	0,30	0,048
30 kg P_3	122	37,4	6,9	0,31	0,057
105 kg P_4	22	12,6	0,97	0,57	0,044
105 kg S_4	28	1,8	0,63	0,064	0,022
105 kg P_2	23,3	18,3	0,85	0,79	0,036
105 kg S_2	33,6	2,4	0,54	0,072	0,016

TABLEAU II.

Activation des acides aminés par les fractions isolées par la méthode 1.
(mμM ^{32}PP incorporé dans l'ATP en 15 mn/mg protéine.)

Substrats.	30 kg P_1.	105 kg P_2.	30 kg S_1.	105 kg S_2.
1	0	26	113	173
2	0	253	358	357
3	0	14	854	243
4	210	98	986	678
5	75	86	471	1757

Conditions expérimentales : 2 μmoles ^{32}PP (28 000 CM/μmole), 2 μmole ATP, 10 μmoles FK, 5 μmoles $MgSO_4$, Tampon TRIS pH 8 100 μmoles, 2 μmoles de chaque acide aminé, volume total de 1 ml. Temps d'incubation 15 mn, 30° C.

Groupe des acides aminés utilisés : 1, alanine, glycine, arginine, acide glutamique, glutamine; 2, acide aspartique, asparagine, sérine, lysine, thréonine; 3, cystéine, méthionine; 4, valine, leucine, isoleucine; 5, proline, tryptophane, tyrosine, histidine, phénylalanine.

par le S_1 30 kg et le S_2 105 kg alors qu'elle est beaucoup plus faible dans le sédiment ribosomique P_2 105 kg et presque nulle pour la plupart des AA éprouvés avec les sédiments P_1 30 kg.

(1) B. NISMAN et M.-L. HIRSCH, *Ann. Inst. Pasteur*, 95, 1958, p. 615.

CANCÉROLOGIE. — *Complexion imidazole-pyrrole en phase aqueuse et fixation préférentielle du 3.4-benzopyrène par le milieu.* Note de M[lle] **Simone Hatem**, transmise par M. Christian Champy.

L'imidazole solubilise le pyrrole dans l'eau et le milieu homogène présente pour le benzopyrène une affinité qui ne se vérifie pas pour un isomère non cancérigène du corps. Peut-être cette affinité joue-t-elle dans le désordre que la cancérisation apporte à la respiration cellulaire en altérant le mécanisme de synthèse de l'hémoglobine.

Le pyrrole pratiquement insoluble accuse une solubilité réelle dans l'eau en présence d'imidazole et l'on peut tracer une courbe de démixtion eau-pyrrole en fonction du taux d'imidazole à température constante (*fig.* 1). La courbe O*h*O′ obtenue à 22° délimite un domaine d'hétérogénéité à l'intérieur duquel il se forme deux phases, deux couches liquides, traduisant une non miscibilité tandis qu'un seul liquide homogène existe à l'extérieur de ce domaine. Le point *h* n'est autre qu'un point critique de dissolution. La miscibilité ainsi réalisée affirme l'existence d'une interaction imidazole-pyrrole.

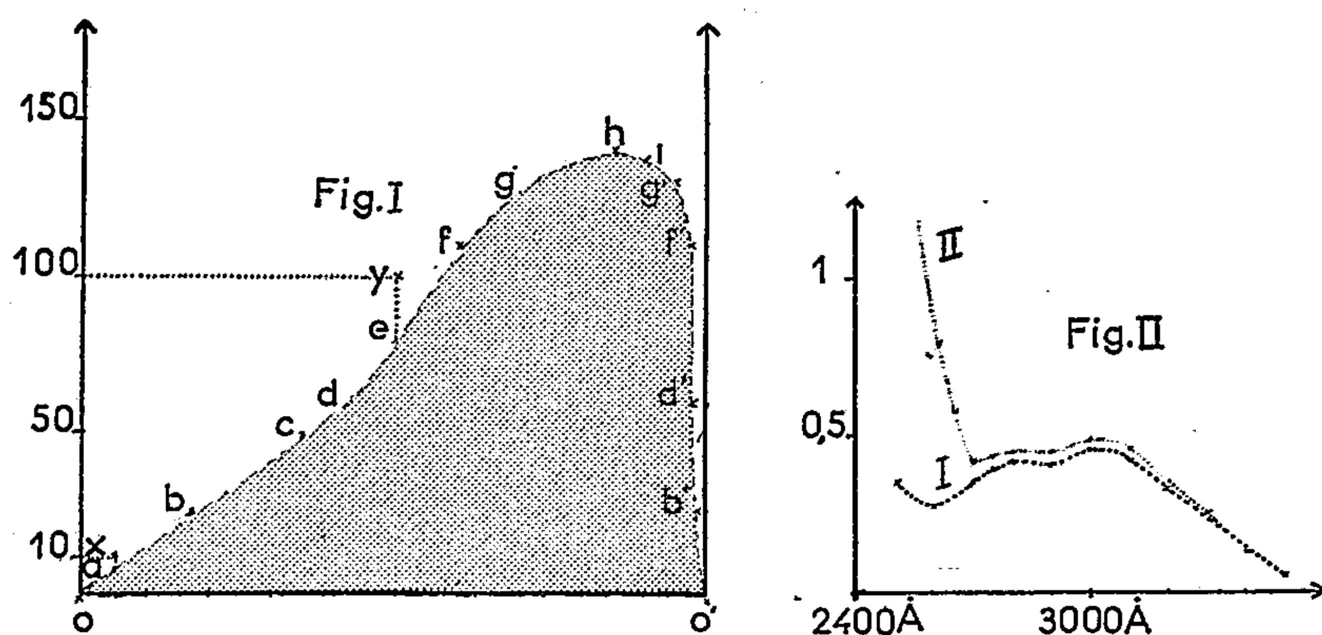


Fig. 1. — Courbe de démixtion du système eau-pyrrole.
En abscisse : proportion des deux constituants dans 100 g de mélange eau-pyrrole.
En O : 100 % d'eau. En O′ : 100 % de pyrrole.
En ordonnée : poids d'imidazole dans 100 g d'eau. Température : 22°.
Fig. 2. — Densité optique observée par rapport à l'eau sous 0,5 cm d'épaisseur.
Courbe I : Imidazole à 10 % dans l'eau.
Courbe II : Système ternaire du point X.

La complexion du pyrrole se traduit par un accroissement de l'absorption ultraviolette du milieu; la figure 2 illustre le phénomène observé pour le système ternaire X de la figure 1.

Peut-être l'équilibre eau-imidazole-pyrrole appartient-il à l'ensemble des états qui oriente la synthèse de l'hémoglobine. Il m'a semblé intéressant d'observer dans cette phase le 3.4-benzopyrène (B), substance très cancérigène, ainsi que son isomère le pérylène (P), substance non cancérigène.

Le pyrrole fixe jusqu'à 2 % de B et 1 ‰ de P environ.

L'imidazole fixe B sensiblement et ne fixe P qu'à l'état de traces. Le spectre de B apparaît très net dans les solutions suffisamment concentrées d'imidazole. Pour un mélange renfermant 1 g d'imidazole et 1 g d'eau, la densité optique observée sous 0,1 cm d'épaisseur atteint 1,25 pour 3 900 Å, point où le solvant est transparent et où B présente une bande moyenne. Le spectre de P ne peut être observé, toutes conditions égales.

Si l'on introduit dans les solutions aqueuses d'imidazole de titre différent, des quantités identiques de pyrrole saturé de B, on observe une précipitation partielle de B; cette précipitation diminue lorsque le taux d'imidazole augmente. Ainsi, chaque unité de pyrrole solubilisé garde 0,25 % de B pour le mélange Y et 0,8 % de B pour le mélange *h* de la figure 1 à 22°. La fixation de P se produit mais à l'état de traces difficilement dosables.

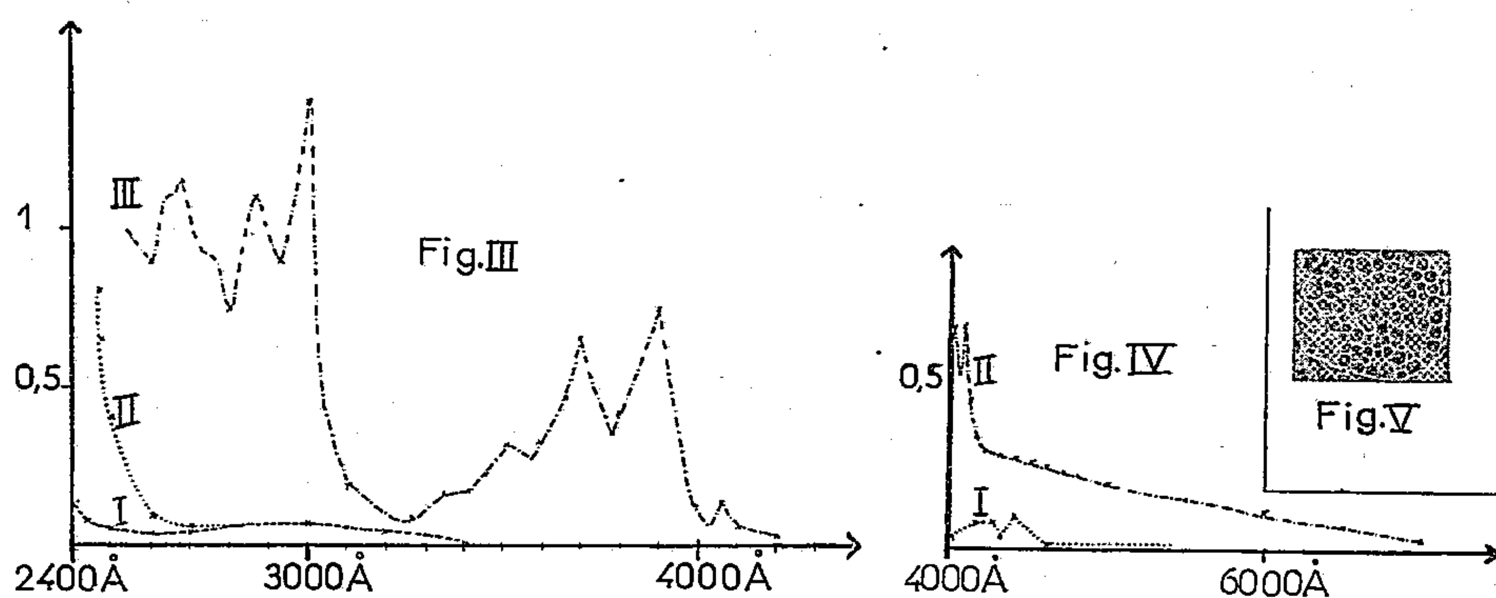


Fig. 3. — Densité optique observée par rapport à l'eau sous 0,01 cm.
Courbe I : Système binaire eau-imidazole concernant le point Y.
Courbe II : Système ternaire du point Y.
Ce système saturé de P donne la même courbe.
Courbe III : Système ternaire du point Y saturé de B.

Fig. 4. — Densité optique observée par rapport à l'eau sous 0,001 cm d'épaisseur.
Mélanges se situant au-dessus du point *h*.
Courbe I : Système ternaire saturé de P (apparition de bandes fortes de P).
Courbe II : Système ternaire saturé de B (apparition d'une bande faible de B).
Age des solutions : 10 jours.

Fig. 5. — Deux phases liquides.

Le système ternaire homogène (eau-pyrrole-imidazole) fixe B dans les mêmes conditions que le pyrrole et l'imidazole. La figure 3 illustre le phénomène observé pour le mélange Y. La courbe III (*fig.* 3) révèle la présence de B qui apparaît avec toutes ses bandes déplacées vers le visible par rapport à leur position dans l'éthanol, le méthanol, l'éther et l'acétone. La fixation se fait ainsi par molécule entière et l'effet bathochrome est net.

L'introduction de P dans le milieu n'apporte aucune modification spectrale sensible. La courbe II (*fig.* 3) obtenue pour le système ternaire Y est reproduite lorsque P est présent.

D'autre part, B provoque l'altération de la courbe de démixtion eau-pyrrole. Plaçons-nous immédiatement au-dessus du point critique de dissolution h dans les conditions où la miscibilité apparaît naissante mais parfaite à 22°. Si, au lieu d'introduire du pyrrole pur dans le système eau-imidazole, on introduit du pyrrole contenant 0,8 % de B, *on observe non pas une phase, mais deux couches liquides*, toutes conditions de temps et d'agitation étant rigoureusement identiques. Le phénomène devient plus spectaculaire encore à 44° car chaque unité de pyrrole conserve alors 1 % de B—P n'altère en aucune façon la courbe.

On observe par ailleurs que le benzopyrène en solution dans le mélange homogène eau-pyrrole-imidazole provoque un noircissement rapide et intense du système quand tous les milieux témoins : pyrrole; pyrrole + B; pyrrole-imidazole-eau; pyrrole + P; pyrrole-imidazole-eau + P, gardent encore leur aspect (*fig.* 4). Le noircissement est tel que la mesure de la densité optique a nécessité le choix d'une épaisseur réduite à 0,001 cm pour le mélange illustré.

Il ressort de cet ensemble de choses que la rencontre imidazole-pyrrole est perturbée par B qui saisit à la fois les deux partenaires. L'isomère non cancérigène du benzopyrène n'apporte aucune gêne.

Peut-être le mécanisme qui oriente la synthèse de l'hémoglobine est-il altéré par B. De toutes façons, il est intéressant de rencontrer le noyau imidazole déjà entrevu dans la fixation des corps cancérigènes par l'histamine et de trouver une complexion analogue ([1]). De plus, l'imidazole qui établit un pont entre les hèmes et la globine ([2]) n'est autre qu'un reste d'histidine et l'histidine n'est-elle pas la substance mère de l'histamine ?

Il semble ici que le désordre introduit au sein de la respiration tissulaire par la cancérisation soit non seulement une conséquence mais aussi une cause du métabolisme dévié des cellules conjointement avec l'effet direct de l'histamine.

([1]) S. Hatem, *Experientia*, 15, n° 6, 1959, p. 219.
([2]) F. B. Klynstra, *Experientia*, 14, n° 12, 1958, p. 437.

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 NOVEMBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu aux Lecques, par Saint-Cyr-sur-mer (Var), le 31 octobre, de M. **Jean Cabannes**, Membre de la Section de Physique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Gustave Ribaud**.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Paul Montel** signale à l'Académie la présence de M. **Binyamin Amira**, Professeur à l'Université hébraïque de Jérusalem. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie les tomes VII et XXII, 2e série, des *Œuvres d'Euler*, publiées sous les auspices de la Société Helvétique des Sciences naturelles.

M. **Louis de Broglie** fait hommage du fascicule no 87 de *La Pensée*, Revue du rationalisme moderne, consacré à **Frédéric Joliot-Curie**, auquel il a collaboré ainsi que M. **Antoine Lacassagne**.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Cor-

respondance :

1° *Proceedings of the Symposium on the failure and defects of bridges and structures*, compiled by Japan Society of Civil Engineers and Architectural Institute of Japan.

2° Leszek Łabno et Krzysztof Zarnowiecki. *Pierwszy w Polsce reaktor jadrowy*. Z przedmowa Jozefa Hurwica.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ZOOLOGIE. — *Formation de la cavité incubatrice chez les Oxycéphalides, Crustacés Amphipodes pélagiques.* Note (*) de M. **Louis Fage.**

La chambre incubatrice de la grande majorité des Gammariens, dans laquelle sont pondus les œufs et se développent les embryons, est constituée par quatre paires d'oostégites insérés sur la face interne des coxas des péréiopodes 2 à 5. Ces oostégites se forment sous l'influence d'une hormone sécrétée par le jeune ovaire. Plus tard, au cours de la vitellogenèse, apparaît un facteur responsable de la production des soies ovigères qui les bordent et concourent à la fermeture du marsupium. Des expériences précises ont montré que l'action de l'hormone mâle inhibe toutes ces formations.

Sur la face interne des coxas des deuxièmes gnathopodes et des quatre péréiopodes suivants se trouvent également les branchies, qui sont ainsi au nombre de cinq paires.

Presque tous les Gammariens — et il en est de même des Hypériens — ont donc quatre paires d'oostégites et cinq paires de branchies. On connaît cependant quelques espèces chez lesquelles ces nombres — principalement celui des branchies, mais parfois aussi celui des oostégites — sont réduits. C'est notamment le cas, pour les Gammariens, du *Talitroides alluaudi* et de certaines espèces du genre *Bathyporeia* cités par Schellenberg (1953) [1] dont les deuxièmes gnathopodes n'ont pas d'oostégites, et du *Pronannonyx minutus* Schel. chez lequel existe une seule paire d'oostégites réduits à une étroite lanière et portés par les cinquièmes péréiopodes.

De notables variations existent à ce point de vue chez les Oxycéphalides. Chez eux, les branchies des mâles sont allongées, plissées, gaufrées, offrant ainsi une plus grande surface de contact avec le milieu, alors que, chez les femelles, seules la dernière ou les deux dernières paires sont de ce type, les branchies antérieures étant constituées par de grandes lamelles minces, circulaires ou ovoïdes, à surface parfaitement unie.

Comme chez la plupart des Amphipodes, les oostégites sont normalement au nombre de quatre paires; mais, on les trouve ici le plus souvent étroits, falciformes et manifestement incapables d'assurer à eux seuls la formation d'une chambre incubatrice suffisamment close pour maintenir les œufs et les embryons. Même au moment de la ponte, leur bord libre reste lisse, dépourvu des soies ovigères qui se développent alors chez les autres Amphipodes. Il s'ensuit que la fermeture de la chambre incubatrice

n'est obtenue que par le concours des branchies et des oostégites, ces deux organes se suppléant dans leur fonction suivant des modalités diverses.

1° Chez les *Oxycephalus piscator* et *clausi* les oostégites, bien développés, sont imbriqués de telle sorte que la chambre incubatrice est pratiquement limitée à la face ventrale des cinquième et sixième segments du mesosome. C'est là que sont pondus les œufs — relativement peu nombreux — serrés les uns contre les autres en une masse plus ou moins compacte.

2° Cette disposition est beaucoup plus fortement accusée chez le *Glossocephalus milne-edwardsi* où elle est en rapport avec la réduction des deux paires antérieures de branchies, avec l'absence de la dernière paire d'oostégites et avec le grand développement que prend en compensation la dernière paire de branchies. Dans ce cas, la chambre incubatrice n'est limitée que par trois paires d'oostégites, la dernière paire, absente, étant largement suppléée dans ce rôle par les branchies modifiées des péréiopodes 6. Les branchies antérieures des femelles demeurent rudimentaires, la première paire est totalement absente chez les mâles.

3° Des réductions encore bien plus accentuées s'observent dans le genre *Rhabdosoma*. Il faut rappeler que ce genre comprend deux espèces de grande taille, *R. armatum* et *whitei* et deux espèces naines, parthénogénétiques, *R. brevicaudatum* et *minor*. Chez toutes ces espèces les oostégites sont rudimentaires, transformés en étroites lanières. Quant aux branchies, on les trouve bien développées, au nombre de cinq paires pour les femelles des deux premières espèces et de deux paires seulement, celles des péréiopodes 5 et 6, chez les formes naines. Ce sont les branchies seules qui forment dans les deux cas le marsupium. Ici, donc, la suppléance est complète et les branchies assument en totalité le rôle des oostégites.

Bien plus, ce sont elles qui subissent dans leur évolution l'influence des hormones sexuelles qui s'exerce habituellement sur ces derniers. En effet, chez *Rhabdosoma armatum* et *whitei*, l'embryon, indifférencié, possède le même nombre de branchies dans les deux sexes (deux ou trois suivant les espèces) et c'est uniquement chez les femelles en voie d'élaboration sexuelle que ce nombre est complété par la formation des branchies antérieures : deux pour *R. armatum*, trois pour *R. whitei*. Quant aux espèces parthénogénétiques, dont la différenciation sexuelle est beaucoup plus précoce, leur maturité les trouve en possession des deux seules branchies larvaires.

Enfin, la vitellogenèse, qui induit ailleurs la production des soies ovigères sur les oostégites, produit ici, sur les branchies, une sécrétion visqueuse qui assure la fermeture du marsupium et l'adhérence des œufs et des embryons (Schellenberg, 1933) (¹).

La suppléance des oostégites par les branchies apparaît donc aussi complète que possible non seulement du point de vue morphologique, mais aussi du point de vue de leur sensibilité aux hormones sexuelles.

Ces faits remarquables apportent une confirmation à l'opinion autrefois émise (Fage, 1932) (²) sur l'homologie des oostégites aux organes connus

sous le nom de « branchies accessoires » chez les mâles des Amphipodes parasites des Cétacés, les Cyames. Ces branchies accessoires ne sont en réalité que des oostégites, témoins d'un hermaphrodisme rudimentaire et temporaire, et dont le développement est inhibé dans la suite par l'hormone mâle.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) A. Schellenberg, *Mitt. Zool. Mus. Berlin*, 29, 1953, p. 107; *Zool. Anz. Leipsig*, 103, 1933, p. 154.

(2) L. Fage, *Soc. entom. de France*, 1932, livre du Centenaire, p. 127.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Semi-groupes généralisés et processus de Markoff non homogènes.* Note (*) de M. **Paul-Louis Hennequin**, transmise par M. Georges Darmois.

Généralisation d'une solution obtenue par Moyal dans le cas homogène.

1. *Définition.* — Nous appelons semi-groupe généralisé une famille d'applications d'un ensemble $\mathfrak{X}$ dans lui-même, T_s^t, dépendant de deux paramètres réels s et t, $0 \leqq s \leqq t$, telles que

(1) $$T_t^u T_s^t = T_s^u \quad \text{pour} \quad s \leqq t \leqq u,$$

(2) $$T_s^s = \pi_s \quad \text{idempotent sur } \mathfrak{X} :$$

(3) $$\pi_s^n = \pi_s \quad \forall n \text{ entier} > 0.$$

Si l'on introduit les ensembles $Y_s = \pi_s \mathfrak{X}$, T_s^t est entièrement défini par sa restriction à Y_s et applique Y_s dans Y_t. Considérons le sous-ensemble de $[0, \infty[\times \mathfrak{X} : Y = \bigcup_{s \geqq 0} [\{s\} \times Y_s]$ et τ_a un semi-groupe sur $[0, \infty[$ dont les trajectoires ([1]) appliquent biunivoquement $[0, \infty]$ sur $[s, \infty]$.

Proposition. — *On peut associer à τ_a une correspondance biunivoque entre les semi-groupes généralisés sur $\mathfrak{X}$ et les semi-groupes sur* Y *par*

(4) $$(\tau_a s, T_s^{\tau_a s} x) = T_a(s, \pi_s x).$$

2. *Construction.* — La construction d'un semi-groupe généralisé est ramenée par la proposition précédente à celle d'un semi-groupe. On remarque que si $\mathfrak{X} = \bigcup_{\iota} \mathfrak{X}_\iota$ où les $\mathfrak{X}_\iota$ sont disjoints et invariants par π_s, la donnée d'un semi-groupe généralisé sur chaque $\mathfrak{X}_\iota$ définit un semi-groupe généralisé sur $\mathfrak{X}$. Cette remarque permet de construire un semi-groupe dans le cas où $\mathfrak{X}$ est un cône d'un espace de Banach, $\|\pi_s x\| = \|x\| \; \forall \; s \geqq 0$ et l'on impose la condition $\| T_s^t x \| = \| x \|$: il suffit de construire un semi-groupe généralisé sur chacun des sous-ensembles de $\mathfrak{X} : \mathfrak{X}_\iota = \{ x : \| x \| = \iota \}$.

On a un exemple trivial dans le cas où $\mathfrak{X}$ est vectoriel et les π_s linéaires telles que Ker $\pi_s \subset$ Ker π_t (resp. Im $\pi_s \subset$ Im π_t) pour $s \leqq t$ en prenant :

$$T_s^t x = \pi_t x \qquad (\text{resp. } \pi_s x).$$

3. *Application à la construction d'un processus de Markoff.* — Un processus de Markoff discontinu ([2]) sur un espace $\mathcal{E}$ étant défini par $\chi_0(X, t; x_0, t_0)$ probabilité de passer sans saut de x_0 à t_0 dans X à $t > t_0$ et $\Psi(X, d\tau; x_0, t_0,$ probabilité de passer de x_0 à t_0 par un saut dans X entre τ et $\tau + d\tau)$

les probabilités de passage $\chi(X, t; x_0, t_0)$ du processus doivent satisfaire

(5) $$\chi(X, t; x_0, t_0) = \chi_0(X, t; x_0, t_0) + \int_{\mathcal{E}\times[t_0, t[} \chi(X, t; \xi, \tau)\Psi(d\xi, d\tau; x_0, t_0)$$

ou plus brièvement

$$\chi = \chi_0 + \chi \star \psi;$$

(6) $$\chi(X, t; x_0, t_0) = \int_{\mathcal{E}} \chi(X, t; \xi, \tau)\chi(d\xi, \tau; x_0, t_0) \qquad \text{pour} \quad t_0 \leqq \tau \leqq t$$

ou plus brièvement

$$\chi_{t, t_0} = \chi_{t, \tau} \otimes \chi_{\tau, t_0},$$

et

(7) $$\chi(\mathcal{E}, t; x_0, t_0) = 1 \qquad \text{ou} \qquad \|\chi\| = 1.$$

Si nous formons successivement $\psi_2 = \psi \star \psi$, $\psi_n = \psi \star \psi_{n-1}$, $\chi_n = \chi_0 \star \psi_n$, $\chi_R = \sum_0^\infty \chi_n$, χ_R probabilité de passage en un nombre fini de sauts satisfait (5) et (6) et $\|\chi_R\| \leqq 1$. Dans le cas où $\|\chi_R\| < 1$ supposons que $\overline{\Psi} = \lim_{n \to \infty} 1/n \sum_1^n \psi_k$ existe pour la topologie faite dans l'espace des mesures sur $\mathcal{E} \times [t_0, t[$ et que

(8) $$\overline{\Psi}(\mathcal{E}, [t_0, t[, x_0, t_0) + \chi_R(\mathcal{E}, t; x_0, t_0) = 1 \qquad (\forall t \geqq t_0, x_0, t_0).$$

Soit $K = \{x, t : \chi_R(\mathcal{E}, t + 0; x, t) = 0\}$, le support de $\overline{\Psi}$ est contenu dans K et pour $(\mathfrak{X}, t) \in K$, $\overline{\Psi}(S; x, t)$ ne dépend que de la section S_t de S par $t : \overline{\Psi}(S; x, t) = \pi(S_t; x, t)$ où π est une mesure sur $\mathcal{E}$ telle que $\pi = \pi \otimes \pi$.

$\chi = \chi_R + \alpha \star \overline{\Psi}$ sera solution de (5,) (6), (7) si $\alpha(X, t; \xi, \tau)$ est positive, définie pour $(\xi, \tau) \in K$ et pour ξ, τ, t fixés une mesure à support dans K_t de masse totale 1 telle que

(9) $$\int_{\mathcal{E}} \alpha(X, t; x, \theta)\alpha(dx, \theta; \xi, \tau) = \alpha(X, t; \xi, \tau) \qquad \text{pour} \quad \tau \leqq \theta \leqq t$$

et

(10) $$\alpha(X, t; \xi, t) = \pi(X; \xi, t).$$

Autrement dit si les α définissent sur le cône des mesures positives sur $\mathcal{E}$ un semi-groupe généralisé laissant invariante la norme, en effet toutes les mesures de Y_t ont leur support dans K_t. On voit donc que si $\|\chi_R\| < 1$ le problème admet une infinité de solutions. La solution indiquée par Moyal dans le cas homogène correspond à l'exemple trivial donné à la fin du paragraphe précédent.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) P. L. HENNEQUIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3108.

(2) *Cf.* J. E. MOYAL, *Acta Mathematica*, 98, 1957, p. 221-264.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la théorie de la génération de la houle par un batteur plan, au deuxième ordre d'approximation; calcul numérique de l'harmonique linéaire.* Note (*) de M. **Pierre Fontanet**, présentée par M. Henri Villat.

Dans deux Notes précédentes [1], dont on reprend les notations, on a donné l'expression des déplacements du premier et du second ordre et montré que ces expressions constituent bien la solution du problème, au degré d'approximation adopté. On a constaté aussi qu'à faible distance

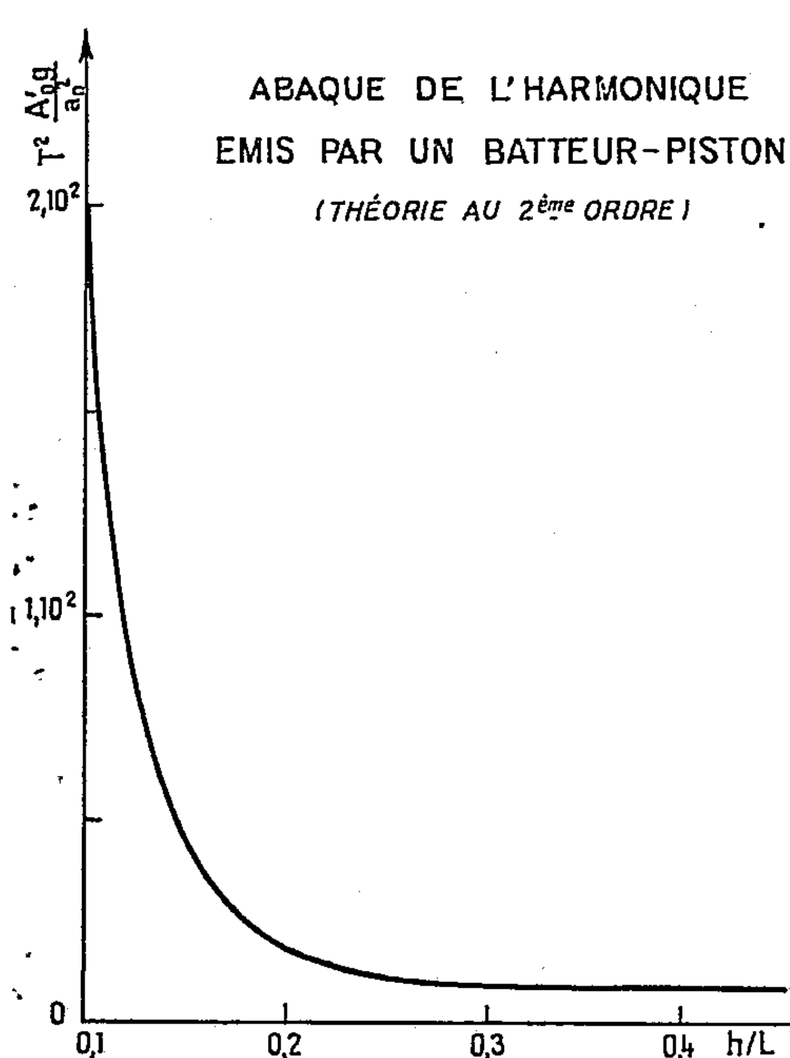


Fig. 1.

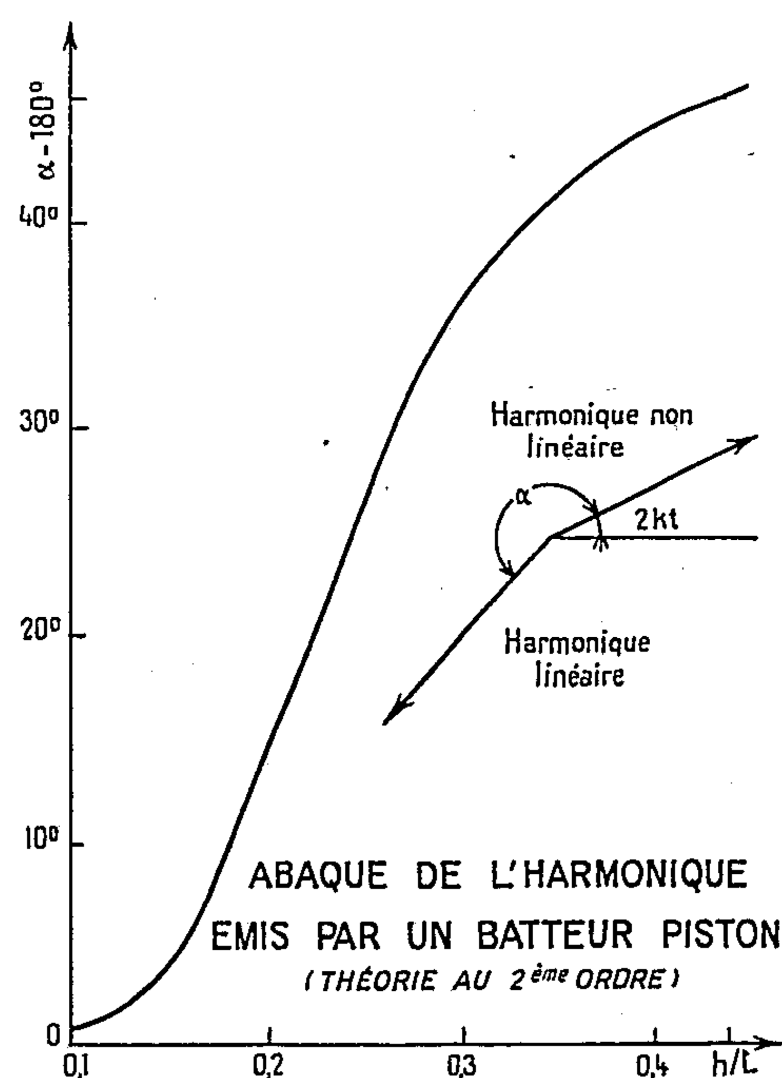


Fig. 2.

du batteur, il ne subsistait pratiquement que la houle fondamentale, l'harmonique non linéaire de période T/2, déjà calculé par M. Miche [2], et l'harmonique linéaire, de période T/2, prévu par notre théorie.

On trouvera ci-dessous les formules donnant les demi-amplitudes c'_r, a'_0, b'_0 des composantes du déplacement indépendant du temps et de l'harmonique linéaire. Les demi-amplitudes a'_r, b'_r des composantes de l'oscillation sinusoïdale se déduisent des expressions de a'_0 et b'_0 par simple substitution de $m'_r = -i\lambda'_r$ à m'_0 et multiplication par $i/2$.

Dans ces formules, on a utilisé les groupements sans dimensions, définis par

$$A_0 = \frac{a_0}{\varepsilon}; \qquad A_p = \frac{a_p}{\varepsilon}; \qquad M_r = \mu_r h = \pi(1 + r);$$
$$L_p = \lambda_p h; \qquad L_0 = m_0 h; \qquad L'_0 = m'_0 h;$$
$$B = \frac{k^2 h}{g} = L_0 \operatorname{th} L_0 = -L_p \operatorname{tg} L_p.$$

Comme ces derniers, les seconds membres de nos formules ne dépendent que de h/L et $\Delta\varepsilon/\varepsilon$. On peut donc prendre h/L comme variable indépendante, et tracer un réseau d'abaques dépendant du paramètre $\Delta\varepsilon/\varepsilon$.

Les formules résolutives ont la forme ci-après :

$$\frac{A_0}{\operatorname{sh} L_0} = \frac{2 \operatorname{sh} L_0}{L_0 + \operatorname{sh} L_0 \operatorname{ch} L_0} + \frac{2\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \frac{L_0 \operatorname{sh} L_0 - \operatorname{ch} L_0 + 1}{L_0 (L_0 + \operatorname{sh} L_0 \operatorname{ch} L_0)};$$

$$\frac{2 A_p}{\sin L_p} = \frac{2 \sin L_p}{L_p + \sin L_p \cos L_p} + \frac{2\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \frac{L_p \sin L_p + \cos L_p - 1}{L_p (L_p + \sin L_p \cos L_p)};$$

$$\frac{T^2 c'_r g}{\varepsilon^2} = \frac{8\pi}{B(1+r)} \left\{ \begin{aligned} &+ \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \sum_{p=1}^{p=\infty} \frac{A_p L_p}{(M_r^2 - L_p^2) \sin L_p} [(-1)^r \cos L_p + 1], \\ &+ (-1)^r \frac{A_0 L_0}{B} \sum_{p=1}^{p=\infty} \frac{A_p (B^2 - L_p^2)(L_0^2 + L_p^2 + M_r^2)}{(L_0^2 - L_p^2 + M_r^2)^2 + 4 L_0^2 L_p^2}, \\ &- \frac{(-1)^r}{B} \sum_{p=1}^{p=\infty} \sum_{q=1}^{q=\infty} A_p A_q (L_p + L_q) \frac{M_r^2 (B^2 - L_p L_q) - (L_p - L_q)^2 (B^2 + L_p L_q)}{(L_p^2 + L_q^2 - M_r^2)^2 - 4 L_p^2 L_q^2}; \end{aligned} \right.$$

$$\frac{T^2 a'_0 g}{\varepsilon^2} = \frac{4\pi^2 \operatorname{sh}^2 L'_0}{B[L'_0 + \operatorname{sh} L'_0 \operatorname{ch} L'_0]} \left\{ \begin{aligned} &- \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \frac{A_0 L_0 L'_0}{L_0^2 - L_0'^2} \left[L'_0 \frac{4B^2 - L_0^2}{4 B^2 L_0} + \frac{1}{\operatorname{sh} L_0 \operatorname{sh} L'_0} \right], \\ &+ \frac{A_0^2 L_0}{4 \operatorname{sh}^2 L_0} \frac{8 L_0^2 + L_0'^2}{4 L_0^2 - L_0'^2}, \\ &- \frac{A_0^2 L_0'^2}{2 B^2} \sum_{p=1}^{p=\infty} A_p L_p \frac{9 L_0^2 (B^2 + L_p^2) + (L_p^2 + L_0'^2)(B^2 - L_0^2) - L_0^2 (L_0^2 + L_p^2)}{(L_0^2 - L_p^2 - L_0'^2)^2 + 4 L_0^2 L_p^2}; \end{aligned} \right.$$

$$\frac{T^2 b'_0 g}{\varepsilon^2} = \frac{4\pi^2 \operatorname{sh}^2 L'_0}{B[L'_0 + \operatorname{sh} L'_0 \operatorname{ch} L'_0]} \left\{ \begin{aligned} &\frac{2\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \sum_{p=1}^{p=\infty} \frac{A_p L_p L'_0}{L_p^2 - L_0'^2} \left[L'_0 \frac{4B^2 - L_p^2}{4 B^2 L_p} + \frac{1}{\operatorname{sh} L'_0 \operatorname{sh} L_p} \right], \\ &- \sum_{p=1}^{p=\infty} \frac{A_p^2 L_p}{\sin^2 L_p} \frac{8 L_p^2 - L_0'^2}{4 L_p^2 + L_0'^2}, \\ &+ \frac{A_0 L_0 L_0'^2}{2 B^2} \sum_{p=1}^{p=\infty} A_p \frac{9 L_p^2 (B^2 - L_0^2) + (L_0^2 - L_0'^2)(B^2 + L_p^2) + L_p^2 (L_0^2 + L_p^2)}{(L_0^2 - L_p^2 - L_0'^2)^2 + 4 L_0^2 L_p^2}, \\ &- \frac{L_0'^2}{B^2} \sum_{p=1}^{p=\infty} \sum_{q=1}^{q=\infty} A_p A_q (L_p + L_q) \frac{2 L_p L_q [B^2 + (L_p + L_q)^2] - (B^2 + L_p L_q)[(L_p - L_q)^2 + L_0'^2]}{(L_p^2 + L_q^2 + L_0'^2)^2 - 4 L_p^2 L_q^2}. \end{aligned} \right.$$

On s'est contenté, en fait, de calculer et de tracer les abaques pour $\Delta\varepsilon/\varepsilon = 0$ (batteur-piston).

L'un donne la demi-amplitude $A'_0 = \sqrt{a_0'^2 + b_0'^2}$, le deuxième, le déphasage au droit du batteur, de l'harmonique linéaire avec l'harmonique non linéaire $[\alpha = \operatorname{arc\,tg}(b'_0/a'_0) + \pi]$. Les séries numériques utilisées pour le calcul sont convergentes, les termes généraux étant de la forme K/p^3 ou K/p^4. La figure 1 donne la loi des amplitudes; la figure 2 donne le déphasage α.

La forme des abaques s'interprète facilement. Les courbes obtenues doivent être utilisées avec précaution, pour les petites valeurs de h/L

pour lesquelles la méthode des petits paramètres cesse sûrement d'être valable. Des expériences, utilisant l'appareil enregistreur de houle SM [3], sont en cours aux Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble. Elles ont pour but de vérifier les résultats du calcul et de déterminer les limites de validité de la théorie.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) P. FONTANET, *Comptes rendus*, 245, 1959, p. 1186 et 1450.

(2) R. MICHE, *Ann. Ponts et Chaussées*, 114, 1944, p. 25-61.

(3) L. SANTON et C. MARCOU, *La Houille Blanche*, 8, 1953, p. 411-417.

(Laboratoire de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble, Société Grenobloise d'Études et d'Applications hydrauliques.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur un théorème d'unicité pour le mouvement d'un fluide visqueux dans un domaine illimité.* Note (*) de M. **Dario Graffi**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. Les théorèmes d'unicité de la dynamique des fluides que j'ai rencontrés jusqu'ici ([1]) sont, ou relatifs à des domaines limités ou, dans le cas des domaines illimités, ne sont valables que dans des hypothèses de convergence à l'infini trop restrictives pour les applications à la théorie de la turbulence. Dans cette Note nous démontrerons que les équations du mouvement des fluides visqueux incompressibles admettent une seule solution (pour des valeurs positives du temps), dans un domaine D à l'extérieur d'une surface fermée S, à condition qu'on pose les hypothèses suivantes :

a. dans le domaine quadridimensionnel DT, qui comprend tous les points P de D [les coordonnées de P par rapport à un système cartésien orthogonal seront désignées ci-dessous par $x_k (k = 1, 2, 3)$] et tous les instants t de l'intervalle (o, T) (T est ici positif et il est, d'autre part, fixé d'une façon arbitraire), les composantes v_j de la vitesse de la particule fluide et leurs dérivées premières par rapport aux coordonnées et au temps sont des fonctions continues et bornées de x_k et de t. Les dérivées secondes par rapport aux x_k sont des fonctions généralement continues de leurs variables, c'est-à-dire continues partout, sauf dans un nombre fini de discontinuités pour les variables x_k et t;

b. la pression p dans DT est une fonction continue avec dérivées premières par rapport aux x_k continues; de plus, p converge, à l'infini, vers une valeur donnée p_0, de façon qu'on ait $p - p_0 = O(1/r)$, si r est la distance entre l'origine O des axes et le point auquel on calcule p;

c. les composantes v_j de la vitesse sont données dans tout le domaine D et pour l'instant $t = 0$ (conditions initiales);

d. les v_j sont données sur la surface S pour chaque valeur positive du temps (conditions aux limites);

e. sont de même données, en fonction de x_k et de t, les composantes X_j de la force extérieure.

2. Les équations du mouvement des fluides visqueux incompressibles sont

$$\frac{\partial v_j}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial v_j}{\partial x^k} v_k = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x^j} + \nu \Delta u_j + X_j, \tag{1}$$

$$\sum \frac{\partial v_j}{\partial x^j} = 0, \tag{2}$$

où ρ, ν sont des constantes positives (masse spécifique et viscosité cinématique), Δ l'opérateur de Laplace, les sommes étant étendues de 1 jusqu'à 3.

Supposons, par l'absurde que les (1), (2) admettent deux solutions v_j, p et $v_j + u_j$, $p + p'$, qui vérifient les conditions a, b, c, d, e ; on a, dans cette hypothèse :

$$\frac{\partial u_j}{\partial t} + \sum_k \left[\frac{\partial (v_j + u_j)}{\partial x^k} u_k + \frac{\partial u_j}{\partial x^k} v_k \right] = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p'}{\partial x^j} + \nu \Delta u_j, \tag{3}$$

$$\sum_j \frac{\partial u_j}{\partial x^j} = 0. \tag{4}$$

Multiplions maintenant les équations (3) par u_j et sommons par rapport à j ; celà fait, intégrons l'équation qu'on en tire sur la sphère ω_R de centre O, de rayon R et de surface σ_R, en admettant que dans les points de σ_R qui appartiennent aussi au volume borné par S, on ait $u_j = 0$ et $p' = 0$. Après quelques transformations et compte tenu de (2) et de d, on obtient

$$\begin{aligned} &\int_{(\omega_R)} \sum \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial t} \right)^2 + \nu \operatorname{grad}^2 u_j \right\} d\omega_R \\ &= -\int_{(\omega_R)} \sum_{j,k} \frac{\partial (v_j + u_j)}{\partial x^k} u_j u_k \, d\omega_R - \frac{1}{2} \int_{(\sigma_R)} \sum_{j,k} u_j^2 v_k n_k \, d\sigma_k \\ &\quad - \int_{(\sigma_R)} \left\{ \sum_j \left(\frac{1}{\rho} p' u_j n_j - \nu u_j \overrightarrow{\operatorname{grad}} u_j . \vec{n} \right) \right\} d\sigma_R, \end{aligned} \tag{5}$$

où n_j sont les composantes du vecteur unitaire $\vec{n}$, normal à la surface σ_R et dirigé vers l'extérieur de σ_R.

Si l'on désigne maintenant avec $(2N/\sigma)$ et N' des bornes supérieures dans DT de $\partial(v_j + u_j)/\partial x^k$ et de v_k respectivement, on a, selon l'inégalité de Cauchy et de Schwartz et compte tenu du fait que, d'après l'hypothèse b, l'intégrale $\int_{(\sigma_R)} p'^2 \, d\sigma_R$ est certainement inférieure, pour chaque R et pour tous les t de $(0, T)$, à une constante positive c^2 :

$$\left| \sum_{j,k} \frac{\partial (v_j + u_j)}{\partial x_j} u_j u_k \right| \leq \frac{2}{6} N \sum_{j,k} \frac{u_j^2 + u_k^2}{2} = N \sum_j u_j^2, \tag{6}$$

$$\left| \sum_{j,k} u_j \overrightarrow{\operatorname{grad}} u_j . \vec{n} \right| \leq \frac{1}{2} \sum_j u_j^2 + \frac{1}{2} \sum_j \operatorname{grad}^2 u_j, \tag{7}$$

$$\sum_{j,k} u_j^2 v_k n_k \leq 3N' \sum_j u_j^2, \tag{8}$$

$$\int_{(\sigma_R)} p' \sum_j u_j n_j \, d\sigma_R \leq \sqrt{\int_{(\sigma_R)} p'^2 \, d\sigma_R . \int_{(\sigma_R)} \sum_j u_j^2 \, d\sigma_R} \leq c \sqrt{\int_{(\sigma_R)} \sum_j u_j^2 \, d\sigma_R}. \tag{9}$$

Si l'on substitue ces inégalités dans (5), après intégration de 0 à t et compte tenu de c, puis intégrant encore l'expression obtenue de 0 à h avec $h = 1/(4N)$, on obtient l'inéquation

$$G(R) \leq MG'(R) + \frac{4hc}{\rho} \sqrt{G'(R)}, \tag{10}$$

valable dans (o, h) et dans laquelle on a posé

$$G(R) = \int_0^h dt \int_{(\omega_R)} \sum_j u_j^2 \, d\omega_R + \int_0^h dt \int_0^t dt \int_{(\omega_R)} 4\nu \sum_j \text{grad}^2 u_j \, d\omega_R,$$

où M est la plus grande des deux valeurs 1/2 et $6N' h + 2\nu h$.

Or, on peut démontrer que (10) est vérifiée seulement si l'on a $G(R) = 0$ pour chaque valeur de R, c'est-à-dire qu'on a $u_j = 0$ dans tout le domaine D et pour $t \leq h$.

En intégrant alors (5) de h à t, et puis encore de o à h, on tire que $u_j = 0$ dans tout D et pour $h \leq t \leq 2h$. De cette façon on démontre aisément qu'on a $u_j = 0$ dans tout le domaine DT, donc, T étant arbitraire, dans tout D et pour chaque valeur positive de t.

On a enfin, par la relation (3) et l'hypothèse b, $p' = 0$ dans le domaine D et pour $t > 0$, ce qui démontre le théorème énoncé ci-dessus (²).

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(¹) E. Foà, *L'Industria*, 18, 1926, p. 426; D. Graffi, *Rendic. Acc. Naz. dei Lincei*, (6), 12, 1930, p. 129; J. Leray, *Acta Mathematica*, 63, 1934, p. 193; D. Graffi, *Journal of Rational Mechanics and Analysis*, 2, 1953, p. 99; J. Serrin, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 3, 1959, p. 271.

(²) Les détails de la démonstration seront publiés dans un autre périodique.

RELATIVITÉ. — *Tenseur de super-énergie, tenseur de Riemann : cas singuliers.* Note (*) de M. **Robert Debever**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

La considération des quatre vecteurs isotropes associés au tenseur de Riemann des espaces à tenseur de Ricci nul, conduit aux résultats suivants : les trajectoires des vecteurs isotropes multiples sont des géodésiques isotropes; il existe des espaces remarquables dans le cas où ils sont distincts; on peut donner des formes réduites du tenseur de Riemann dans les cas singuliers.

1. Trajectoires des vecteurs isotropes multiples. — Nous avons associé ([1]) au tenseur de Riemann $R_{\alpha\beta\lambda\mu}$ ($\alpha, \beta, \ldots = 0, 1, 2, 3$), quatre vecteurs isotropes $l^{(i)}_{\alpha}$ ($i = 1, 2, 3, 4$) dans le cas où le tenseur de Ricci $R_{\alpha\lambda}{}^{\lambda}{}_{\mu}$ est nul, dans un espace-temps de métrique hyperbolique normale. Les vecteurs $l^{(i)}_{\alpha}$ seront dits *multiples* si deux ou plusieurs d'entre eux sont confondus, les cas correspondants seront dits *singuliers*. Il résulte des théorèmes de L. Bel ([2]) que les trajectoires des vecteurs isotropes multiples sont des géodésiques isotropes dans les cas II et III de Petrov. Un seul cas singulier n'a pas été considéré, c'est le cas I_b où il existe deux vecteurs isotropes doubles, nous les désignerons par m_α et n_α. Il résulte d'une expression du tenseur de super-énergie $V_{\alpha\beta\lambda\mu}$ [C. R., form. (3)] qu'on a

$$(1)\qquad V_{\alpha\beta\lambda\mu}m^{\mu} = \frac{c}{2}\Big[\delta^{\alpha}_{\beta}m_{\mu} + g_{\beta\mu}m^{\alpha} + \delta^{\alpha}_{\mu}m_{\beta} - \frac{3}{mn}(n^{\alpha}m_{\beta}m_{\mu} + n_{\beta}m_{\mu}m^{\alpha} + n_{\mu}m^{\alpha}m_{\beta}),$$

où c est un scalaire et $(mn) = g_{\alpha\beta}m^{\alpha}n^{\beta}$. De plus

$$(2)\qquad V_{\alpha\beta\lambda\mu}m^{\lambda}m^{\mu} = -\frac{c}{2}m_{\alpha}m_{\beta},$$

En dérivant (2) compte tenu de l'identité de conservation $\nabla_{\alpha}V^{\alpha}{}_{\beta\lambda\mu} = 0$, il vient

$$(3)\qquad V^{\alpha}{}_{\beta\lambda\mu}m^{\lambda}\nabla_{\alpha}m^{\mu} = -\frac{c}{4}m_{\beta}\nabla_{\alpha}m^{\alpha} - \frac{c}{4}m^{\alpha}\nabla_{\alpha}m^{\beta},$$

soit grâce à (1)

$$(4)\qquad m^{\alpha}\nabla_{\alpha}m_{\beta} = m_{\beta}\left(-\nabla_{\alpha}m^{\alpha} + \frac{2}{mn}m^{\alpha}\nabla_{\alpha}m^{\mu}.n_{\mu}\right).$$

Un calcul analogue est valable pour n_α. Les trajectoires de m_α et n_α sont donc bien des géodésiques isotropes. Les formules données dans C. R. permettent une démonstration semblable dans les cas connus.

Théorème. — *Les trajectoires des vecteurs isotropes multiples sont des géodésiques isotropes.*

2. Cas I_a particuliers. — Dans ce cas les vecteurs $l^{(i)}_{\alpha}$ sont distincts. Plusieurs cas remarquables peuvent être envisagés.

a. Les quatre vecteurs sont dans un même hyperplan. L'invariant $k = 0$ [C. R., form. (10)]. On peut montrer que les racines caractéristiques du

tenseur de Riemann α_j, β_j sont telles que

(5) $$\alpha_j = \lambda\beta_j \qquad (j = 1, 2, 3).$$

Les quatre vecteurs $l_\alpha^{(i)}$ forment, en particulier, un groupe harmonique si l'un des couples (α_j, β_j) est nul.

b. Les quatre vecteurs $l_\alpha^{(i)}$ forment un groupe équianharmonique. $k = 1/3$ et l'on a

(6) $$V_{\alpha\beta\lambda\mu} V^{\gamma\beta\lambda\mu} = 0,$$

(7) $$\alpha_{k+1} = A \cos\left(\theta + k\frac{2\pi}{3}\right), \qquad \beta_{k+1} = A \sin\left(\theta + k\frac{2\pi}{3}\right) \qquad (k = 0, 1, 2).$$

3. Cas singuliers et tenseur de Riemann. — *a*. *Vecteur quadruple* (*cas* II_b). — Soit l_α un vecteur isotrope quadruple, $a_{\alpha\beta}$ une 2-forme singulière pour l_α, c'est-à-dire telle que

(8) $$a_{\alpha\beta} l^\beta = 0, \qquad \star a_{\alpha\beta} l^\beta = 0 \quad \text{si} \quad \star a_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \eta_{\alpha\beta\lambda\mu} a^{\lambda\mu},$$

où $\eta_{\alpha\beta\lambda\mu}$ est le tenseur élément de volume. On peut encore écrire

(9) $$a_{\alpha\beta} = l_\alpha v_\beta - l_\beta v_\alpha, \qquad \star a_{\alpha\beta} = l_\alpha w_\beta - l_\beta w_\alpha,$$

avec

(10) $$l^\alpha v_\alpha = l^\alpha w_\alpha = v^\alpha w_\alpha = 0, \qquad v^\alpha v_\alpha = w^\alpha w_\alpha.$$

Le tenseur de Riemann pourra toujours se mettre sous la forme

(11) $$R_{\alpha\beta\lambda\mu} = a_{\alpha\beta} a_{\lambda\mu} - \star a_{\alpha\beta} \star a_{\lambda\mu}.$$

C'est le cas de l'état de radiation gravitationnelle pure de A. Lichnerowicz [3]. On a si

(12) $$\overset{\star}{R}_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{1}{2} R_{\alpha\beta}{}^{\rho\sigma} \eta_{\rho\sigma\lambda\mu},$$

(13) $$R_{\alpha\beta\lambda\mu} l^\mu = \overset{\star}{R}_{\alpha\beta\lambda\mu} l^\mu = 0.$$

b. *Vecteur triple* (*cas* III). — Soit l_α le vecteur triple et n_α le vecteur simple. Si $a_{\alpha\beta}$ est encore une 2-forme singulière pour l_α et si $b_{\alpha\beta}$ est une 2-forme telle que $\star b_{\alpha\beta} l^\beta = 0$, on aura

(14) $$b_{\alpha\beta} = \frac{l_\alpha n_\beta - l_\beta n_\alpha}{ln}, \quad \star b_{\alpha\beta} = \frac{v_\alpha w_\beta - v_\beta w_\alpha}{vv}.$$

Le tenseur de Riemann pourra alors s'écrire

(15) $$R_{\alpha\beta\lambda\mu} = a_{\alpha\beta} b_{\lambda\mu} + a_{\lambda\mu} b_{\alpha\beta} - \star a_{\alpha\beta} \star b_{\lambda\mu} - \star a_{\lambda\mu} \star b_{\alpha\beta}.$$

On a

(16) $$R_{\alpha\beta\lambda\mu} l^\mu = (ln) \star a_{\alpha\beta} l_\lambda; \qquad \overset{\star}{R}_{\alpha\beta\lambda\mu} l^\mu = (ln)\, a_{\alpha\beta} l_\lambda,$$

soit encore

(17) $$R_{\alpha\beta\lambda\mu} l^\beta l^\mu = \overset{\star}{R}_{\alpha\beta\lambda\mu} l^\beta l^\mu = 0.$$

c. Vecteurs doubles. — *Cas* I_b : il y a deux vecteurs isotropes doubles, soit m_α et n_α.

On peut mettre le tenseur de Riemann sous la forme

$$(18)\qquad \begin{aligned} R_{\alpha\beta\lambda\mu} = &-3\alpha(c_{\alpha\beta}c_{\lambda\mu} - \star c_{\alpha\beta}\star c_{\lambda\mu}) + 3\beta(c_{\alpha\beta}\star c_{\lambda\mu} + \star c_{\alpha\beta}c_{\lambda\mu}) \\ &+ \alpha(g_{\alpha\lambda}g_{\beta\mu} - g_{\alpha\mu}g_{\beta\lambda}) - \beta\eta_{\alpha\beta\lambda\mu}, \end{aligned}$$

où

$$(19)\qquad c_{\alpha\beta} = \frac{m_\alpha n_\beta - m_\beta n_\alpha}{mn},$$

α et β sont deux scalaires. On a

$$(20)\qquad R_{\alpha\beta\lambda\mu}m^\beta m^\mu = -2\alpha m_\alpha m_\lambda, \qquad \check{R}_{\alpha\beta\lambda\mu}m^\beta m^\mu = -2\beta m_\alpha m_\lambda,$$

et deux relations analogues avec n_α.

Cas II_a : il y a un vecteur double, soit l_α et deux vecteurs simples, soit m_α et n_α. $R_{\alpha\beta\lambda\mu}$ s'obtient par addition des expressions (11) et (18), on a (4)

$$(21)\qquad \begin{aligned} R_{\alpha\beta\lambda\mu} = &\, a_{\alpha\beta}a_{\lambda\mu} - \star a_{\alpha\beta}\star a_{\lambda\mu} - 3\alpha(c_{\alpha\beta}c_{\lambda\mu} - \star c_{\alpha\beta}\star c_{\lambda\mu}) \\ &+ 3\beta(c_{\alpha\beta}\star c_{\lambda\mu} + \star c_{\alpha\beta}c_{\lambda\mu}) + \alpha(g_{\alpha\lambda}g_{\beta\mu} - g_{\alpha\mu}g_{\beta\lambda}) - \beta\eta_{\alpha\beta\lambda\mu}, \end{aligned}$$

et l'on a

$$(22)\qquad R_{\alpha\beta\lambda\mu}l^\beta l^\mu = -2\alpha l_\alpha l_\lambda, \qquad \check{R}_{\alpha\beta\lambda\mu}l^\beta l^\mu = -2\beta l_\alpha l_\lambda.$$

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) R. Debever, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1324. Cette Note sera citée C. R. dans la suite du texte.

(2) L. Bel, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2096 et 248, 1959, p. 2561.

(3) A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2728.

(4) Les formules du paragraphe 3 complètent et précisent des formules analogues de L. Bel, *loc. cit.* (2).

THERMOCINÉTIQUE. — *Sur un problème aux limites posé par la détermination de la température dans un corps chauffé électriquement.* Note de M. **Robert Gerber**, transmise par M. Louis Néel.

1. Nous reprenons le problème aux limites abordé dans [1] où l'on trouvera son interprétation physique. Nous faisons maintenant l'hypothèse, plus conforme à la réalité, que des échanges thermiques ont lieu le long de la face en contact avec l'écoulement isotherme. Avec des variables sans dimensions, le problème s'énonce ainsi :

Problème I. — Soit $\mathcal{D}$ le domaine du plan $z = x + iy$ limité par $y = +1$, et par une courbe Γ, d'équation $y = f(x)$, $-\infty < x < +\infty$, telle que $f = 0$ si $|x| > A$, $-M \leqq f \leqq 0$ si $|x| \leqq A$ (A et M constantes, finies, positives). On demande de construire la fonction $\theta(x, y)$, et en particulier de calculer ses valeurs prises sur Γ, sachant que $\theta(x, y)$ et $U(x, y)$, définies dans $\mathcal{D}$, vérifient les équations

$$(1) \qquad \Delta U = 0,$$

$$(2) \qquad \Delta\theta + 2\,\mathrm{grad}^2 U = 0$$

et les conditions aux limites

$$(3) \qquad \frac{\partial U}{\partial n} = 0 \qquad \text{sur} \quad y = +1 \text{ et } \Gamma,$$

$$(4) \qquad \frac{\partial U}{\partial x} = 1 \qquad \text{pour} \quad x = \pm\infty,$$

$$(5) \qquad \frac{\partial \theta}{\partial n} = 0 \qquad \text{sur} \quad \Gamma,$$

$$(6) \qquad \frac{\partial \theta}{\partial n} + c\theta = 0 \qquad \text{sur} \quad y = +1,$$

où $\partial/\partial n$ est la dérivée normale extérieure et c une constante *positive*.

Nous nous proposons de donner un procédé de résolution de ce problème qui permette de calculer effectivement une solution approchée, et d'évaluer l'erreur commise, au moyen de paramètres de forme simples de Γ.

2. Soit $Z = Z(z)$ l'application conforme, qui conserve les points à l'infini, de $\mathcal{D}$ sur la bande $\mathcal{B}$, $0 < Y < 1$ du plan $Z = X + iY$. Posons

$$(7) \qquad \left.\frac{dz}{dZ}\right|_{Y=+1} = 1 + \varphi(X).$$

La fonction $\varphi(X)$ est réelle et analytique, et il résulte de l'allure de $\mathcal{D}$ à l'infini, que φ et ses dérivées successives sont des éléments de l'ensemble $\mathcal{L}$ des fonctions de valeur absolue intégrable sur $-\infty, +\infty$. La fonction $f(x)$ étant donnée, $\varphi(x)$ est déterminée. Pour la suite, nous avons besoin de majorer, *a priori*, Max $|\varphi|$. Les raisonnements de type variationnel, exposés par Lavrentiev dans [2] et utilisés en [3] et [4], nous permettent

d'effectuer cette majoration en fonction des deux seuls paramètres de forme A et M de Γ.

Nous considérons pour cela le domaine $\mathcal{D}^*$ limité par $y=+1$ et par Γ^* d'équation $y=0$, si $x>|A|$, $y=-M$ si $|x|<A$, $-M\leqq y\leqq 0$ si $x=\pm A$. Soit φ^* la fonction φ qui correspond à $\mathcal{D}^*$. Les méthodes indiquées conduisent à l'inégalité $\operatorname{Max}|\varphi|\leqq \operatorname{Max}|\varphi^*|$ et nous explicitons $\varphi^*(x)$ à l'aide de A et de M, ce qui nous donne la majoration voulue.

Par la transformation $Z=Z(z)$, θ devient une fonction de X et de Y, que nous notons $\theta(X, Y)$ et si l'on pose

$$\theta(X, Y)=\frac{2}{c}+1-Y^2+T(X, Y), \tag{8}$$

le problème I se ramène au problème ci-après pour T.

3. *Problème* II. — c étant une constante positive, φ et ψ des éléments de $\mathcal{L}$, ayant une dérivée bornée, déterminer les valeurs prises sur $Y=0$ par $T(X, Y)$ harmonique dans la bande $\mathcal{B}$, $0<Y<1$, nulle à l'infini, et qui vérifie les conditions aux limites

$$\frac{\partial T}{\partial Y}=0 \qquad \text{sur} \quad Y=0, \tag{9}$$

$$\frac{\partial T}{\partial Y}+c(1+\varphi)T+\psi=0 \qquad \text{sur} \quad Y=+1. \tag{10}$$

Soient les fonctions $t_n(X, Y)$, $1\leqq n<+\infty$, harmoniques dans $\mathcal{B}$, qui ont une dérivée normale nulle sur $Y=0$, et qui vérifient sur $Y=+1$ les conditions

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial t_n}{\partial Y}+ct_n+\Phi_{n-1}=0, \\ \Phi_1=\psi, \qquad \underset{n\geqq 2}{\Phi_n}=\varphi t_n(X, 1). \end{array}\right. \tag{11}$$

Si t_{n-1} et $\partial t_{n-1}/\partial X$ existent et sont bornées sur $\mathcal{B}$ et sa frontière, $\Phi_{n-1}\in\mathcal{L}$ et a une dérivée bornée. On montre que lorsque Φ_{n-1} satisfait à ces conditions, le problème aux limites, linéaire, non homogène, et à coefficient constant, qui définit t_n, a alors une solution qui s'exprime par l'intégrale

$$t_n(X, Y)=\int_{-\infty}^{+\infty}K(X-u, Y)\,\Phi_{n-1}(u)\,du, \tag{12}$$

où le noyau K, qui provient d'une fonction de Green, s'explicite sous forme de la série

$$K(X, Y)=\sum_{1}^{\infty}\frac{\cos\mu_n\cos\mu_n Y}{\mu_n+\dfrac{\sin 2\mu_n}{2}}e^{-\mu_n|X|}, \tag{13}$$

les μ_n étant les racines positives de l'équation

$$\mu\operatorname{tg}\mu=c. \tag{14}$$

On établit que t_n et $\partial t_n/\partial X$ sont bornées sur $\mathcal{B}$ et sa frontière et qu'on a

(15) $$|t_n| \leq \text{Max}\,|\Phi_{n-1}|,$$

d'où

(16) $$|t_n| \leq \text{Max}\,|\varphi|\,\text{Max}\,|t_{n-1}|.$$

Les résultats qui précèdent permettent de conclure que la série

(17) $$T = \sum_{1}^{\infty} t_n$$

est solution du problème II, pourvu que

(18) $$\text{Max}\,|\varphi| < 1.$$

De plus, on a

(19) $$|t_n| \leq \text{Max}\,|\psi|\,(\text{Max}\,|\varphi|)^n,$$

ce qui permet de majorer l'erreur commise lorsqu'on ne conserve que les premiers termes de (15).

On a donc des formules résolutives pour les domaines dont on connaît la représentation conforme sur la bande $\mathcal{B}$.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) R. GERBER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 708.

(2) M. LAVRENTIEV et E. CHABAT, *Méthodes de la théorie des fonctions de variables complexes* (en russe); Moscou, 2e éd., 1958, p. 334-366.

(3) D. GILBARG, *J. Rat. Mech. Anal.*, 1, 1952, p. 309-320 et 3, 1953, p. 563-575.

(4) J. B. SERRIN, *J. Rat. Mech. Anal.*, 1, 1952, p. 1-48 et *Amer. J. Math.*, 74, 1952, p. 492-506.

(*Centre d'Études nucléaires, Grenoble.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Méthode variationnelle pour la propagation des ondes électromagnétiques dans un plasma.* Note (*) de MM. **Leandro Gabarre** et **Lorenzo Cairó**, présentée par M. Louis de Broglie.

En utilisant un principe variationnel, on obtient une première approximation pour la constante de propagation correspondante au mode TE_{10}, dans un guide d'onde rectangulaire contenant une couche mince de plasma gyroélectrique.

On prend l'axe Oz parallèle à l'axe du guide, les axes Oy, Ox étant pris dans la section droite du guide ([4]). La couche de plasma d'épaisseur δ est collée à la paroi $x = 0$ à $x = L$.

Le plasma est caractérisé par le tenseur $\overleftrightarrow{\varepsilon}$ de Jancel-Kahan ([1]) et par le scalaire μ. $\overleftrightarrow{\varepsilon}$ dans notre cas se réduit à

$$\overleftrightarrow{\varepsilon} \equiv \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & j\chi \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ -j\chi & 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix},$$

où les éléments sont fonctions de H_0 et ω.

On vérifie la décomposition

$$\overleftrightarrow{\varepsilon} = \varepsilon_0 I + \overleftrightarrow{\varepsilon}', \qquad \mu = \mu_0 + \mu' \qquad \text{(I, tenseur identité)}$$

en raison de l'anisotropie existante.

L'équation de propagation de l'onde électromagnétique

$$A(x) \exp j(\omega t + \gamma z)$$

sera dans ces conditions

$$\vec{d} \wedge \vec{d} \wedge \vec{E} - \omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 \vec{E} = \omega^2 \varepsilon_0 \mu' \vec{E} + \omega^2 \mu_0 \overleftrightarrow{\varepsilon}'.\vec{E} + \omega^2 \mu' \overleftrightarrow{\varepsilon}'.\vec{E},$$
$$\vec{d} \wedge \vec{d} \wedge \vec{H} - \omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 \vec{H} = \omega^2 \varepsilon_0 \mu' \vec{H} + j\omega \vec{d} \wedge \varepsilon' \vec{E},$$

où

$$\vec{d} = \frac{d}{dx} \vec{i} + j\gamma \vec{k}.$$

Considérons le mode TE_{10} ([3]) et ([4])

$$\vec{F}_0 = \begin{cases} 0, \\ -\dfrac{j\omega\mu_0}{\dfrac{\pi}{L}} \sin \dfrac{\pi x}{L}, \\ 0; \end{cases} \qquad (\alpha_0 \vec{G}_0) = \begin{cases} -\dfrac{j\gamma}{\dfrac{\pi}{L}} \sin \dfrac{\pi x}{L}, \\ 0, \\ \cos \dfrac{\pi x}{L}. \end{cases}$$

Dans ce cas la perturbation dans la constante de propagation est donnée par l'équation ([2]) et ([3])

$$\text{(I)} \qquad (\gamma^2 - \gamma_0^2) \frac{A_0^2}{\omega^2 \mu_0} = \int \vec{F}_0^a . \overleftrightarrow{\varepsilon}' . \vec{E}\, dx + \int \left(\alpha . \vec{G}_0\right)^a \mu' \vec{H}\, dx,$$

où

$$A_0^2 = \int \vec{F}_0^a F_0 \, dx,$$

$\vec{F}_0^a$ et $\left(\alpha_0 \vec{G}_0\right)^a$ étant respectivement les adjoints de $\vec{F}_0$ et $\alpha_0 \vec{G}_0$. Dans notre cas, puisque $\overleftrightarrow{\varepsilon}$ et μ sont hermitiques, ils se réduisent aux conjugués complexes.

Une première approximation s'obtiendra en supposant que le champ magnétique est proportionnel à la valeur qu'il prend dans le guide vide,

$$\vec{H} = A\left(\alpha_0 \vec{G}_0\right) = A\vec{h}.$$

Ce qui revient à poser pour $\vec{E}$:

$$\vec{E} = A \frac{\gamma^2 + \left(\frac{\pi}{L}\right)^2}{\omega^2 \varepsilon_2 \mu_0} \vec{F}_0 = A\vec{e}.$$

En introduisant le champ en (I), il vient

$$\text{(II)} \qquad (\gamma^2 - \gamma_0^2) \frac{A_0^2}{\omega^2 \mu_0} = A \left[\left(\frac{\mu_0 \varepsilon_2' + \mu' \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \frac{\gamma_2}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^2} + \frac{\mu_0 \varepsilon_2'}{\varepsilon_2} \right) d_{11} + \mu' d_{22} \right],$$

où

$$d_{11} = \int_0^\delta \sin^2 \frac{\pi x}{L} \, dx, \qquad d_{22} = \int_0^\delta \cos^2 \frac{\pi x}{L} \, dx.$$

Pour connaître γ, il faut calculer d'abord A. Nous avons (³) par une méthode variationnelle :

$$A = \frac{(j_0^e)^a}{D_0^e},$$

où

$$D_0^e = \int \vec{e}^a . \overleftrightarrow{\varepsilon}' . \vec{e} \, dx + \int \vec{h}^a \mu' \vec{h} \, dx + \frac{1}{\mu_0} \int \vec{h}^a \mu' \mu' \vec{h} \, dx - \omega^2 \mu_0 \iint \vec{e}^a . \overleftrightarrow{\varepsilon}' . \overleftrightarrow{N}^{aT} . \overleftrightarrow{\varepsilon}' . \vec{e} \, dx \, dx'$$
$$+ j\omega \iint \vec{e}^a . \overleftrightarrow{\varepsilon}' \left[\vec{d}^a \wedge \overleftrightarrow{N}^a \right]^T \mu' \vec{h} \, dx \, dx' - j\omega \iint \vec{h}^a \mu' \vec{d}' \wedge \overleftrightarrow{N}^{aT} . \overleftrightarrow{\varepsilon}' . \vec{e} \, dx \, dx'$$
$$- \frac{1}{\mu_0} \iint \vec{h}^a \mu' \vec{d}' \wedge \left[\vec{d}^a \wedge \overleftrightarrow{N}^a \right]^T \mu' \vec{h} \, dx \, dx' + \beta_0 \frac{A_0^2}{\omega^2 \mu_0} \frac{j_0^e (j_0^e)^a}{\gamma^2 - \gamma_0^2}$$

et

$$j_0^e = \int \vec{F}_0^a . \overleftrightarrow{\varepsilon}' . \vec{e} \, dx + \int \left(\alpha_0 \vec{G}_0\right)^a \mu' \vec{h} \, dx, \qquad (j_0^e)^a = \int \vec{e}^a . \overleftrightarrow{\varepsilon}' . \vec{F}_0 \, dx + \int \vec{h}^a \mu' \left(\alpha_0 \vec{G}_0\right) dx$$

N^a est la fonction dyadique de Green, solution de l'équation différentielle

$$\vec{d}^a \wedge \vec{d}^a \wedge \overleftrightarrow{N}^a - K_0^2 \overleftrightarrow{N}^a = I \, \delta(x - x'),$$

avec

$$K_0^2 = \omega^2 \varepsilon_0 \mu_0$$

tirée de l'équation de propagation du champ électromagnétique, et qui

doit satisfaire aux conditions aux limites du champ électrique, soit

$$\vec{n} \wedge \overleftrightarrow{\mathrm{N}}^{a} = 0.$$

En première approximation on a

$$\mathrm{D}_0^e = \frac{\mu_0 \mu' + \mu_0'^2}{\mu_0 \mu'} (j_0^e)^a,$$

soit

$$\mathrm{A} = \frac{\mu_0 \mu'}{\mu_0 \mu' + \mu'^2}.$$

Ce qui nous donne, en l'introduisant dans la formule (II),

$$\gamma^2 - \gamma_0^2 = \frac{2\left(\frac{\pi}{\mathrm{L}}\right)^2}{\mathrm{L}(\mu_0 + \mu')} \left[\left(\frac{\mu_0 \varepsilon_2' +_1 \mu' \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \frac{\gamma^2}{\left(\frac{\pi}{\mathrm{L}}\right)^2} + \frac{\mu_0 \varepsilon_2'}{\varepsilon_2} \right) d_{11} + \mu' d_{22} \right],$$

équation dans laquelle nous devons garder au plus les termes du second ordre en ∂, sauf si μ' est très grand.

Dans une prochaine publication on fera la comparaison graphique avec une solution fondée sur une autre méthode.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) R. JANCEL et T. KAHAN, *Nuovo Cimento*, 12, 1954, p. 573.

(2) T. KAHAN, G. RIDEAU et P. ROUSSOPOULOS, *Mém. Sc. math.*, fasc. CXXXIV, 1956.

(3) W. HAUSER, *Quat. Appl. Math.*, 16, n° 3, 1958.

(4) T. KAHAN, *Mém. Sc. phys.*, fasc. LII, 1952.

(*Institut H. Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle de la basicité dans l'étude par résonance magnétique nucléaire des solutions aqueuses organiques.* Note (*) de M. **Gérard Mavel**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avions interprété jusqu'ici les déplacements obtenus en résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) par désassociation de l'eau + complexation. Pour des solvants assez basiques (ou acides) (pK < 9) il faut *ajouter l'ionisation*, comme le montre le diagramme (Δδ — pK) qui diffère essentiellement du diagramme d'absorption infrarouge (Δν, pK) par suite de l'existence du phénomène d'échange.

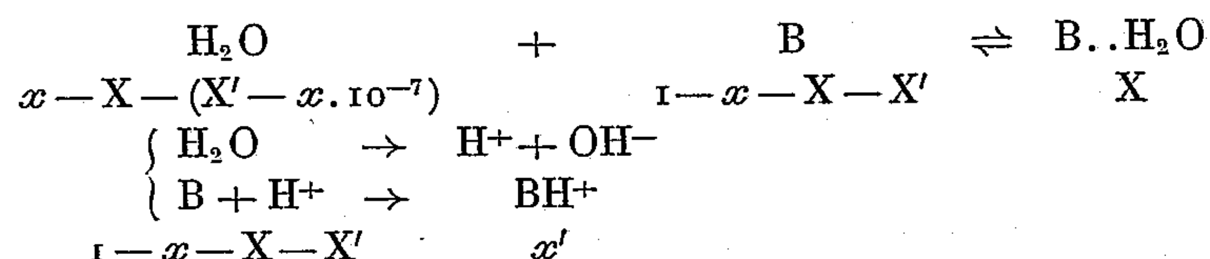
1. *En R. M. N.* nous avons séparé précédemment ([1]) dans certaines solutions aqueuses, *la désassociation de l'eau de sa complexation avec le solvant*, ce qui nous avait permis ([2]) d'établir les courbes théoriques pour les deux phénomènes élémentaires. Les solvants étant, le plus souvent, très faiblement basiques, nous avions pu négliger la dissociation ionique, celle qui existe naturellement dans l'eau étant implicite dans la courbe de « désassociation idéale » de l'eau ([1]). Cette dernière courbe représente donc, à toutes concentrations, (H_2O) polymère → H_2O monomère et $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ (constante 10^{-14}).

L'étude de solvants plus basiques [quelques moles pour 100 ionisées avec les amines, les pyridines ([3])] amène à *tenir compte de l'ionisation;* notre étude s'étendrait sans difficulté aux corps acides, pour lesquels les données sont malheureusement plus rares.

2. *En infrarouge* Gordy et Stanford ([4]), étudiant le déplacement de ν_{OD} pour les solutions de CH_3OD dans divers corps organiques, ont observé une relation linéaire $\Delta\nu_{OD}$ — pK, relation dont Hammett ([5]) a pu confirmer la validité. Plus récemment, L. Henry ([6]) a obtenu des résultats similaires avec des alcools dissous dans des corps basiques.

Nous avons (*fig.* 1) comparé ces données infrarouges ([4]) au diagramme $\Delta\delta$ — pK [pour les notations R. M. N. *voir* ([1])]. Les déplacements R. M. N. ont été publiés auparavant ([1]), ([7]) sauf ceux de la triéthylamine et de la γ-picoline déterminés depuis; rappelons qu'ils sont mesurés à « dilution infinie », sauf pour les corps contenant NH ou NH_2, pour lesquels il faut effectuer un calcul ([2]). Les pK proviennent de diverses sources ([8]). On observe que contrairement, à l'infrarouge, la courbe *consiste en deux droites* se coupant aux environs de pK = 9. Nous allons en donner une *interprétation semi-quantitative.*

3. Dans un solvant organique basique B (pK ≧ 3) peuvent exister les trois réactions suivantes :



Ces deux dernières réactions n'interviennent pratiquement que pour $X' > 10^{-7}x$. Si K est la constante de dissociation de la base ($[BH^+]/[B]$) et K_c la constante de complexation ($[B\ldots H_2O]/[B]\,[H_2O]$) :

$$K = \frac{X'}{1-x-X-X'}, \qquad K_c = \frac{X(1-X-2X'+x.10^{-7})}{(x-X-X'+x.10^{-7})(1-x-X-X')}.$$

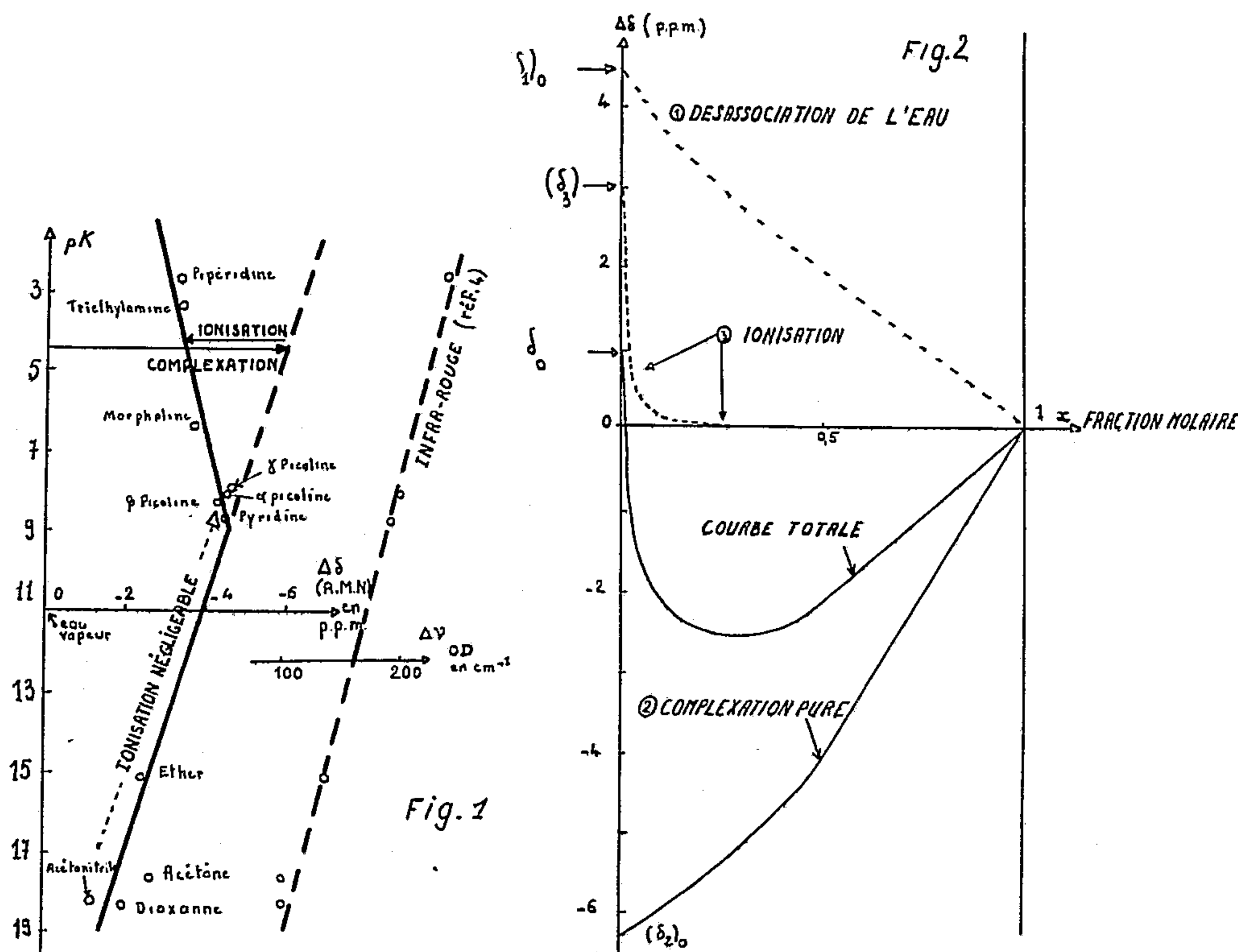
Pour K inférieur à 10^{-3} environ, on peut écrire

$$X' \sim K(1-x-X), \qquad X \sim \frac{1}{2}\left[1-\sqrt{1-4K_c\frac{x(1-x)}{1+K_c}}\right].$$

On voit que la complexation X n'est pas perturbée ([2]), mais *il faut ajouter l'ionisation* X' :

$$\delta_3 = (\delta_+ + \delta_-)\left\{K\frac{1-x-X}{x} - 10^{-7}\right\},$$

δ_+ et δ_- étant les déplacements caractéristiques de H dans BH^+ et OH^-, *déplacements qui sont positifs, puisque l'ionisation diminue la constante*



d'écran. Cette courbe d'ionisation intervient pour $X' > x.10^{-7}$ donc approximativement pour $x < K/(K+10^{-7})$; nous l'avons tracée *théoriquement* pour $K = 10^{-3}$ (*fig.* 2). On voit qu'elle est très abrupte; la limite observable correspondant au mieux à $x = 0{,}01$ dans le cas de l'eau, on voit que pour $K < 10^{-9}$ rien n'est changé par rapport à la première analyse

[dioxanne, acétonitrile (1)] *pour* $K > 10^{-9}$ *trois déplacements se superposent :* désassociation de l'eau : $(\delta_1)_0 = +4,37$; complexation : $(\delta_2)_0$ négatif; ionisation : $(\delta_3)_0$ positif.

4. Notre diagramme, qui *diffère fondamentalement de celui établi en absorption infrarouge, par suite du phénomène d'échange* permet de séparer $(\delta_2)_0$ et $(\delta_3)_0$; ainsi pour la triéthylamine $(\delta_2)_0 = -6,3$ $(\delta_3)_0 = +3$. Il indique par ailleurs une corrélation entre la constante de dissociation et la constante de complexation.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) G. MAVEL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1505.
(2) G. MAVEL à paraître. *J. Phys. Rad.*
(3) R. T. L. ANDON, J. D. COX et E. F. G. HERINGTON, *Disc. Farad. Soc.*, 15, 1953, p. 168.
(4) *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 170.
(5) *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 644.
(6) *Hydrogen bonding*, Pergamon Press, 1959, Hadži éd., p. 163.
(7) G. MAVEL, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 834.
(8) W. F. K. WYNNE-JONES et G. SALOMON, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 1938, p. 1321; H. LEMAIRE et H. J. LUCAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5198; P. PASCAL, *Traité de Chimie générale*, IV, Paris, 1952, p. 11; H. C. BROWN et X. R. MIHM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1954, p. 1723; M. WERNER, *Mitt. Ver. Gross Kessel besitzer*, 41, 1956, p. 119; *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber, 40e éd.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne.)

PHOTOCHIMIE. — *Action de la lumière ultraviolette sur les hydrocarbures polybenzéniques adsorbés sur l'oxyde d'aluminium. Anthracène.* Note de MM. **Emmanuel Voyatzakis**, **Demetre Jannakoudakis**, **Thomas Dorfmüller** et **Constantin Sipitanos**, présentée par M. Paul Pascal.

On étudie l'action photochimique de la lumière ultraviolette sur l'anthracène adsorbé à l'état solide sur un oxyde actif d'aluminium. L'anthracène subit une oxydation donnant d'abord de l'anthraquinone et, par la suite, de l'alizarine sous forme de laque d'aluminium.

La réaction photochimique de l'anthracène adsorbé sur une colonne chromatographique est connue (1). Il est seulement mentionné que la réaction photochimique donne comme produit l'anthraquinone, on ne connaît pas d'étude systématique sur cette réaction.

Nous avons remarqué que cette réaction évolue vers des stades plus avancés et, pour son étude, on a procédé de la manière suivante :

On emploie un oxyde d'aluminium préparé suivant Brockmann, l'anthracène est purifié par dissolution dans l'éthylène-glycol et chromatographie sur une colonne d'oxyde d'aluminium, dans l'obscurité (2).

On dissout l'anthracène ainsi purifié dans l'éther de pétrole et verse cette solution dans une colonne d'alumine Brockmann jusqu'à ce que toute la colonne présente une fluorescence bleue violette homogène.

On dessèche la colonne et la poudre contenant l'anthracène adsorbé est soumise à l'action de la lumière ultraviolette.

Le produit exposé prend une teinte rouge brique. On le soumet à une extraction par le benzène. On ne remarque pas d'altération de la teinte rouge brique du résidu. La solution benzénique contient l'anthraquinone dont la présence est confirmée spectrophotométriquement.

La partie insoluble dans le benzène du résidu est traitée par une solution de soude caustique diluée. La solution obtenue est violette et par acidification devient jaune. Le spectre d'absorption de la solution alcaline coïncide avec celui d'une alizarine adsorbée sur l'oxyde d'aluminium, puis extraite par une solution alcaline, comme ci-dessus.

En traitant à chaud ce même résidu par de l'acide chlorhydrique, suivant H. A. Liebhafsky et E. H. Winslow (3), on arrive à décomposer la laque d'alumine-alizarine et l'on extrait par l'éther l'alizarine libérée. Après des cristallisations successives dans l'éther, on soumet les cristaux purifiés à l'analyse chromatographique suivant la technique de Mishio Takido (4) et à l'analyse spectrophotométrique; les cristaux étudiés sont dissous dans l'alcool. Ces deux procédés, ainsi que le point de fusion, confirment l'existence de l'alizarine.

En partant d'anthraquinone adsorbée sur le même oxyde d'aluminium, au lieu d'anthracène, on aboutit dans les mêmes conditions expérimentales à un produit d'oxydation qui est l'alizarine.

Des expériences de même nature sont en cours avec d'autres hydrocarbures polynucléaires et d'autres oxydes d'aluminium.

(1) D. P. Craig et P. C. Hobbin, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2317.
(2) A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, Longmans, Green, 1948, p. 825.
(3) H. A. Liebhafsky et E. H. Winslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1777.
(4) Mishio Takido, *Pharm. Bull.*, 4, 1956, p. 45.

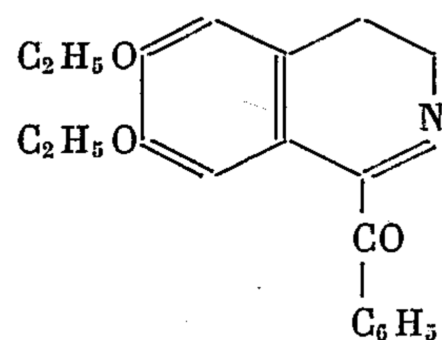
(*Université de Thessalonique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition benzilique d'un dérivé* N-*acylé de dihydroisoquinoléine.* Note (*) de MM. **Jacques Chazerain** et **Jean Gardent**, présentée par M. Marcel Delépine.

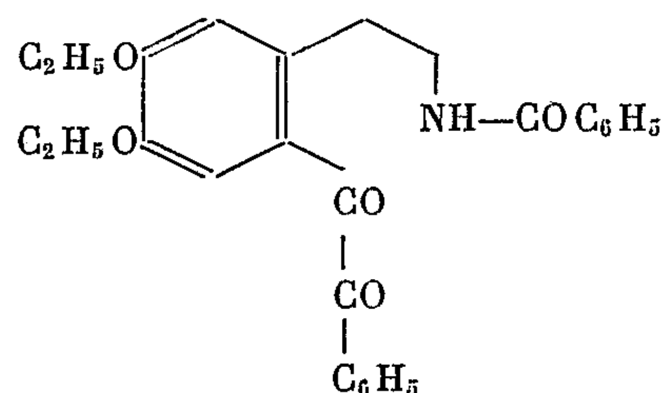
La benzoylation de la benzoyl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine conduit au (N-benzoyl β-aminoéthyl)-2 diéthoxy-4.5 benzile. Ce dernier se transpose en milieu alcalin en acide (N-benzoyl β-aminoéthyl)-2 diéthoxy-4.5 benzilique. La déshydratation de cet acide permet une fermeture du cycle aboutissant à une tétrahydroisoquinoléine.

Il a été précédemment montré ([1]), ([2]) que les dihydro-3.4 isoquinoléines substituées en 1 donnent sous l'action du chlorure de benzoyle en présence de soude des dérivés dont le cycle azoté est ouvert avec formation d'une fonction cétone et d'une fonction amine primaire benzoylée.

Nous avons, suivant ces données, pratiqué la benzoylation de la benzoyl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine (I) et obtenu le (N-benzoyl β-aminoéthyl)-2 diéthoxy-4.5 benzile (II).



(I)



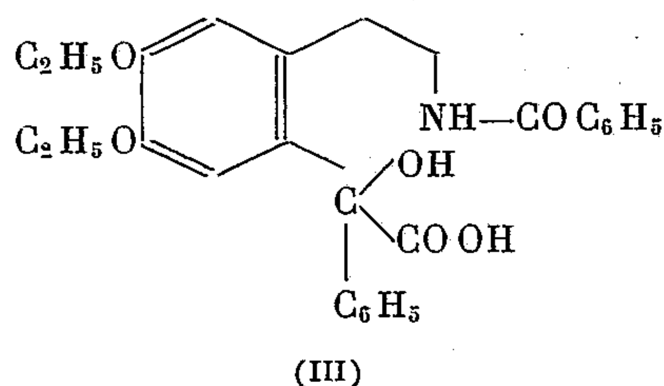
(II)

La dihydroisoquinoléine utilisée a elle-même été obtenue par action du phénylglyoxal sur la diéthoxy-3.4 phénéthylamine au sein de l'acide phosphorique suivant la technique générale proposée par P. Lepape ([3]) pour la préparation des tétrahydroisoquinoléines en partant d'un aldéhyde et d'une phénéthylamine. La réaction est ici un peu particulière, la tétrahydroisoquinoléine primitivement formée s'oxydant spontanément en dihydroisoquinoléine. Nous ne nous étendrons pas sur ce point, nous proposant d'y revenir dans un Mémoire ultérieur.

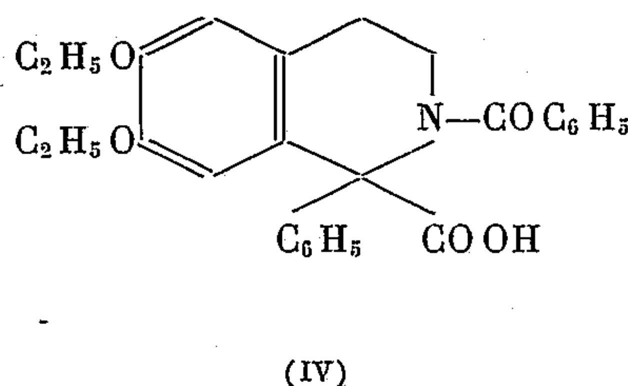
Le (N-benzoyl β-aminoéthyl)-2 diéthoxy-4.5 benzile se transpose, par un chauffage de 3 h dans la potasse alcoolique à 10 %, en acide (N-benzoyl β-aminoéthyl)-2 diéthoxy-4.5 benzilique (III) avec un rendement de 70-80 %.

La formule proposée apparaissait comme très probable en fonction de l'analyse élémentaire et de l'étroite analogie existant entre les faits observés et la classique transposition du benzile en acide benzilique; elle est définitivement démontrée par l'étude de la deshydratation de cet acide conduisant à la N-benzoyl phényl-1 carboxy-1 diéthoxy-6.7 tétrahydroiso-

quinoléine (IV) par perte d'une molécule d'eau aux dépens de la fonction alcool tertiaire et de l'hydrogène de la fonction amine primaire benzoylée.



(III)



(IV)

En effet par chauffage à sec, en tube à essai, de l'acide benzilique substitué (III) vers 175-180° on observe un boursoufflement de la masse tandis que des gouttelettes d'eau se condensent à la partie supérieure. Au bout de peu de temps la réaction est terminée et le contenu du tube se resolidifie. Après recristallisation on obtient un deuxième acide dont l'analyse élémentaire montre qu'il a perdu une molécule d'eau par rapport à l'acide benzilique. Nous avons pu l'identifier par comparaison avec un échantillon authentique. Celui-ci a été préparé par benzoylation de la phényl-1 carboxy-1 diéthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine, base qui avait précédemment été obtenue par l'un de nous en suivant une voie entièrement différente ([4]).

Les faits que nous venons de décrire permettent au total le passage d'une dihydroisoquinoléine portant en 1 un groupement benzoyl à une tétrahydroisoquinoléine portant en 1 le groupement phényl. C'est, à notre connaissance, la première fois qu'est mentionnée la possibilité d'une telle transformation.

Benzoyl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine : cristaux jaune pale. F 161°. Insolubles dans l'eau, dans l'éther, peu solubles dans l'alcool à froid, solubles dans le chloroforme. $C_{20}H_{21}O_3N$, calculé %, C 74,28; H 6,55; N 4,33; trouvé %, C 74,78; H 6,39; N 4,44.

(N-benzoyl β-aminoéthyl)-2 diéthoxy-4.5 benzile : cristaux incolores F 153°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à froid, solubles dans l'éther. $C_{27}H_{27}O_5N$, calculé %, C 72,79; H 6,11; O 17,96; N 3,14; trouvé %, C 72,39; H 6,12; O 18,02; N 3,37.

Acide (N-benzoyl β amino éthyl)-2 diéthoxy-4.5 benzilique : cristaux incolores F 188°, insolubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool, peu solubles dans le benzène. $C_{27}H_{29}O_6N$, calculé %, C 69,96; H 6,31; O 20,71; N 3,02; trouvé %, C 70,01; H 6,46; O 20,60; N 3,18.

N-*benzoylphényl-1 carboxy-1 diéthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine :* cristaux incolores F 247°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à froid, peu solubles dans l'éther et le benzène, solubles dans le chloroforme $C_{27}H_{27}O_5N$, P. M. 445,5; trouvé (acidimétrie) 446,0 : calculé %, C 72,79; H 6,11; O 17,96; N 3,14; trouvé %, C 72,67; H 6,47; O 18,16; N 3,41.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) A. Brossi, J. Würsch et O. Schnider, *Chimia*, 12, 1958, p. 114.
(2) J. Gardent, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2010.
(3) P. Lepape, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1175.
(4) J. Gardent, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2153.

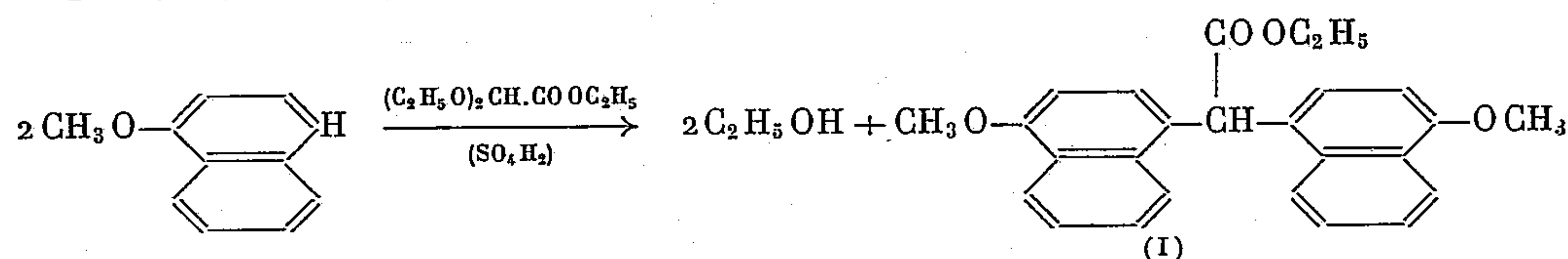
(*Pharmacie Hôpital Boucicaut, Paris,* 15e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode de synthèse des esters des acides bis-(alcoxyaryl) acétiques symétriques; préparation de l'acide bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) acétique et de quelques dérivés.* Note de M[me] **Colette Broquet-Borgel** et M. **Raymond Quelet**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation du diéthoxyacétate d'éthyle sur l'α-méthoxynaphtalène a fourni avec un rendement de 80 % le bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) acétate d'éthyle à partir duquel on a préparé l'acide correspondant et quelques-uns de ses dérivés.

Nous avons montré précédemment (¹) que la condensation du méthoxy-1 naphtalène avec le chloracétal et l'aminoacétal diéthyliques s'effectuait facilement en milieu acétosulfurique pour donner avec d'excellents rendements les bis-α.α-(méthoxy-4 naphtyl-1) β-chloro et β-amino éthanes dont nous avons étudié les propriétés et vérifié la structure.

Par une réaction analogue effectuée avec le diéthoxyacétate d'éthyle nous avons pu obtenir, avec un rendement de 80 %, le bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) acétate d'éthyle :



Il s'agit là d'un cas particulier d'une réaction susceptible d'être généralisée pour la synthèse des acides gem-diarylacétiques symétriques et qui, à notre connaissance, n'a pas encore été exploitée. Elle est à rapprocher de celle qui a été signalée par l'un de nous en 1950 (²) et qui consiste à effectuer une condensation entre deux molécules d'éther-oxyde phénolique et une molécule de chloro éthoxyacétate d'éthyle en présence de chlorure de zinc.

En plus de l'acide bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) acétique obtenu par saponification de l'ester (I) nous avons préparé quelques dérivés : chlorure d'acide, amide, hydrazide, nitrile, dans le but d'étudier leurs propriétés. Du point de vue chimique, certains de ces composés présentent une faible réactivité et ne se prêtent pas aux réactions de cyclisation et de substitution que nous avions envisagées. Cette inertie chimique peut être imputable à l'encombrement stérique dû à la présence des deux noyaux.

Bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) acétate d'éthyle (I) ($C_{26}H_{24}O_4$). — Dans le mélange : acide acétique, 50 ml; diéthoxyacétate d'éthyle, 17,6 g (1/10[e] de mole); α-méthoxynaphtalène, 31,6 g (1/5[e] de mole) maintenu au voisinage de 0°, on ajoute lentement, en agitant, 32 ml d'un mélange à volumes égaux d'acide acétique et d'acide sulfurique pur à 66° B. On continue l'agitation pendant 2 h à 0°, puis on abandonne le tout à la température du labora-

toire jusqu'au lendemain. Le produit est alors versé dans l'eau et extrait au benzène. Pour purifier et obtenir un produit incolore on filtre sur colonne d'alumine en éluant avec C_6H_6 de façon à obtenir 300 ml de solution. Après élimination du solvant, le résidu cristallise en présence d'alcool : aiguilles F 156-157° (Rdt 32 g, soit 80 %).

Analyse : ($C_{26}H_{24}O_4$), calculé %, C 78,07; H 6,05; trouvé %, C 78,13; H 6,12.

Acide bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) acétique : $(CH_3O—C_{10}H_6)_2CH—COOH$. — L'ester précédent, saponifié par la soude en solution hydroalcoolique, fournit l'acide qui s'isole sous forme de fins cristaux (acide acétique) F 208° (après resolidification, F 230°).

Analyse : ($C_{24}H_{20}O_4$), calculé %, C 77,48; H 5,42; trouvé %, C 77,47; H 5,52.

Par oxydation chromique l'acide fournit la bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) cétone F 144° ([3]), ce qui nous permet d'affirmer que la condensation se fait en position 1.

Chlorure d'acide : $(CH_3O—C_{10}H_6)_2CH—COCl$. — Le chlorure obtenu par action de $SOCl_2$ sur l'acide en présence de tétrahydrofurane est un solide F 200°. Il ne se cyclise pas sous l'action du chlorure d'aluminium.

Bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) acétamide : $(CH_3O—C_{10}H_6)_2CH—CO—NH_2$. — N'ayant pu être obtenu par action de NH_3 sur l'ester initial, l'amide a été préparé en chauffant le chlorure en présence d'un excès d'ammoniaque concentrée; recristallisation dans l'alcool, F 262°.

Bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) acéthydrazide :



$$(CH_3O—C_{10}H_6)_2CH—CO—NH—NH_2.$$

Le chlorure d'acide en suspension dans l'alcool réagit à chaud sur l'hydrate d'hydrazine en donnant l'hydrazide (Rdt 90 %), paillettes (méthanol) F 212°.

Analyse : ($C_{24}H_{22}O_3N_2$), calculé %, N 7,26; trouvé %, N 7,20.

Bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) méthyluréthane :



$$(CH_3O—C_{10}H_6)_2CH—NH—COOC_2H_5.$$

L'azide obtenu par action de HNO_2 sur l'hydrazide a été chauffé pendant 4 h en présence d'alcool absolu. Après recristallisation l'uréthane obtenu fond à 194°.

Analyse : ($C_{26}H_{25}O_4N$), calculé %, C 75, 24; H 6,07; N 3,38; trouvé %, C 75,22; H 6,21; N 3,67.

Ce composé résiste à l'hydrolyse dans les conditions habituelles aussi bien en milieu alcalin qu'en milieu acide.

Bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) acétonitrile : $(CH_3O—C_{10}H_6)_2CH—CN$. — Par déshydratation de l'amide au moyen de $POCl_3$ en présence de pyridine [méthode Delaby et coll. ([4])] on obtient ce nitrile avec un rendement de 70 %. Aiguilles incolores (alcool) F 211°.

Analyse : ($C_{24}H_{10}O_2N$), calculé %, C 81,65; H 5,43; N 3,97; trouvé %, C 80,95; H 5,79; N 4,10.

Dans la molécule de ce nitrile, par suite d'empêchement stérique, l'hydrogène du CH en α est difficilement accessible et l'on n'observe aucune réaction avec l'amidure de sodium. La fonction nitrile elle-même a une réactivité très atténuée et, en particulier, il nous a été impossible de réaliser les réactions d'addition qui permettent d'aboutir à l'amidine par l'intermédiaire de l'imino éther, par action de NH_3 en présence d'amidure de sodium, par chauffage à 300° en présence de benzène sulfonate d'ammonium. Dans tous les cas, on retrouve le nitrile inattaqué.

(1) R. Quelet et Mme C. Broquet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1560; Mme C. Broquet, *Ann. Chim.*, 3, 1958, p. 231.
(2) R. Quelet et J. Gavarret, *Bulll Soc. Chim.*, 17, 1950, p. 1076.
(3) Gina, *Gazz. chim. Ital.*, 47, 1917, p. 54.
(4) R. Delaby, G. Tstatsas et X. Lusinchi, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2644.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de Friedel et Crafts en présence de chlorure de titane comme catalyseur.* Note de M. **Pierre Mastagli**, M[lles] **Paulette Lambert** et **Christiane Hirigoyen**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent que la réaction de Friedel et Crafts ne peut être catalysée par le chlorure de titane que dans des cas bien précis.

Dans la classique réaction de Friedel et Crafts, certains auteurs ont tenté de remplacer le chlorure d'aluminium par d'autres chlorures métalliques, voire même des bromures ou des fluorures, avec plus ou moins de satisfaction. C'est ainsi qu'ils ont pu dresser une liste de catalyseurs d'alcoylation ou d'acylation en fonction de leur réactivité (1). Par contre, rares sont les auteurs qui soulignent que l'alcoylation est plus ou moins facilitée par la structure de la molécule halogénée (quel que soit l'halogène) entrant en réaction (2).

En utilisant un catalyseur déjà connu, le chlorure de titane, nous avons été conduits à admettre, au moins pour ce dernier catalyseur, que la structure du dérivé halogéné était déterminante.

Nous avons obtenu le diphénylméthane, le cyclohexylbenzène, le méthyldiphénylméthane, l'isopropylbenzène et le diisopropylbenzène, le tertiobutylbenzène, le 2-phénylbutane, le 3-phénylhexane, le 2-phényloctane. Pour cela, sur le benzène, nous avons successivement mis à réagir les chlorures de benzyle, de cyclohexyle, de phényléthyle secondaire, le bromo-2 butane, le bromo-3 hexane et le chloro-2 octane.

Sauf pour le chlorure de benzyle où nous savons que l'halogène est rendu très mobile par la proximité du noyau benzénique, nous remarquons que seuls les dérivés halogénés secondaires ou tertiaires subissent la réaction de Friedel et Crafts lorsqu'on utilise le chlorure de titane comme catalyseur.

En effet, les chlorure ou bromure de butyle primaire, le chlorure d'heptyle primaire et de phényléthyle primaire, ne se condensent pas sur le benzène dans les conditions bien précises des essais décrits. Nous avons tenté un temps de réaction trois fois plus long pour le chlorure de phényléthyle primaire et nous n'avons recueilli que des traces (de l'ordre de 9 %) de dibenzyle et des résines polymérisées, en fin de distillation.

Mode opératoire. — Suivant la réactivité du dérivé halogéné nous opérons à température ambiante ou à ébullition. Dans les deux cas, le catalyseur, qui représente environ 10 % du poids du dérivé halogéné, est dilué dans un grand excès de benzène (environ cinq fois la quantité théorique). Les corps sont, soit laissés en présence à température ambiante, soit chauffés à ébullition à reflux pendant une quinzaine d'heures. Le produit de la

réaction est repris à l'eau, lavé jusqu'à neutralité, séché sur sulfate de sodium, puis distillé.

Dérivé halogéné de départ.	Carbure obtenu.	Température de réaction.	Rdt %.	Temps de réaction (h).
Bromure d'isopropyle.........	Isopropylbenzène + diisopropylbenzène	Bain-marie	24,5	15
Chlorure de tertiobutyle.......	Tertiobutylbenzène	»	24	»
Bromo-2 butane..............	2-phénylbutane	»	62	»
Bromo-3 hexane..............	3-phénylhexane	»	51	»
Chloro-2 octane..............	2-phényloctane	»	60	»
Chlorure de benzyle (3).......	Diphénylméthane	Température ambiante	37,5	»
» de phényléthyle secondaire......................	Méthyldiphénylméthane	»	15	»
Chlorure de cyclohexyle.......	Cyclohexylbenzène	Bain-marie	29,5	»
Chlorure de butyle primaire...	Néant	Bain-marie	Néant	»
Bromure de butyle primaire....	»	»	»	»
Chlorure d'heptyle primaire....	»	»	»	»
» de phényléthyle primaire.....................	»	»	»	»
Chlorure de phényléthyle primaire.....................	Dibenzyle	»	9	48

En conclusion le tétrachlorure de titane est un catalyseur ayant une activité restreinte dans la réaction de Friedel et Crafts. Il ne peut être employé qu'avec les dérivés où l'halogène est lié plus faiblement au carbone comme c'est le cas des halogénures secondaires et tertiaires.

Au point de vue pratique, il semble que ce catalyseur présente des avantages certains. Sa destruction, une fois la réaction terminée, est aisée.

Contrairement à ce qu'on observe avec le chlorure d'aluminium, l'addition d'eau ne provoque qu'un très léger échauffement. De plus, la première décantation est facile, et si l'on a soin de garder la solution au pH 1, il n'y a pas de précipité d'hydroxyde de titane.

Deux lavages successifs sont nécessaires pour aboutir à la neutralisation, mais dans aucun cas on n'est gêné par une précipitation abondante d'hydroxyde de titane ou un fort dégagement d'acide chlorhydrique.

(1) O. C. Dermer, D. M. Wilson, F. M. Johson et V. H. Dermer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2881; A. V. Grosse et Ipatieff, *J. Org. Chem.*, 1, 1937, p. 559.

(2) Brown et Grayson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6285.

(3) Stadnikov et Kashtanov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 60, 1928, p. 1117.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des dérivés de Grignard sur les cétones. Influence des conditions expérimentales.* Note (*) de M. **Raymond Hamelin**, présentée par M. Paul Pascal.

Les rendements des produits obtenus lors de la réaction du magnésien du bromure d'éthyle sur la diisopropylcétone varient considérablement avec les conditions expérimentales (solvant, température, concentration et ordre d'addition des réactifs).

On sait que les solutions magnésiennes de Grignard réagissent sur les cétones pour donner après hydrolyse : soit un alcool tertiaire (par « addition »), soit un alcool secondaire (par « réduction »), soit la cétone initiale (par « énolisation »), soit enfin des produits plus lourds (par « condensation »).

De nombreuses études ([1]) ont été faites pour déterminer les importances relatives de ces diverses réactions, en fonction des caractéristiques structurales de la cétone ou de l'halogénure utilisé dans la préparation de la solution magnésienne. Par contre, il ne semble pas que l'influence des conditions expérimentales ait été systématiquement étudiée. Les quelques publications ([2]), ([3]) consacrées à cette étude sont peu concluantes.

Nous avons entrepris cette étude dans l'espoir que celle-ci nous apporte quelques précisions sur le mécanisme d'action des solutions de Grignard, en conséquence sur la composition de celles-ci. Nous avons choisi l'action du magnésien du bromure d'éthyle sur la diisopropylcétone, parmi plusieurs réactions analogues, à cause de sa grande sensibilité aux conditions expérimentales. Celle-ci est due au fait que les réactions d'addition et de réduction ont des importances comparables dans les conditions usuelles.

Quelques résultats expérimentaux ont été groupés dans le tableau suivant :

Expérience.	Solvant.	Ordre d'Adn (*a*).	Conc. (*b*).	*t*° C.	Pdts obtenus (*e*) Enolisn.	Redn.	Adn.
Littérature ([4])....	Et_2O	D	?	?	2	21	77
1..............	Et_2O	D	Conc.	—45	Trace	2	96
2..............	–	D	»	0	1	5	89
3..............	–	D	Dilué	0	2	6	86
4..............	–	D	Conc.	100	4	13	79
5..............	–	D	Dilué	36	3	21	73
6..............	–	I	»	36	5	43	50
7..............	THF	D	Conc.	—10	4	26	63
8..............	–	D	Dilué	—10	8	30	57
9..............	–	D	»	70	1	41	54
10..............	–	I	»	70	8	58	30
11..............	Anisole	I	Conc.	125	12	29	49

Remarques. — *a.* La lettre D signifie l'addition (directe) de la cétone au magnésien. La lettre I l'addition (inverse) du magnésien à la cétone.

b. La concentration des magnésiens a été déterminée par dosage de la basicité après hydrolyse. Dans le cas de l'éther un magnésien « concentré » titrait environ 4.10^{-3} mol/g, « dilué », environ 1.10^{-3} mol/g. Nous avons constaté qu'il était inutile de le diluer davantage. Dans le cas du tétrahydrofuranne (THF) un magnésien « concentré » titrait environ 3.10^{-3} mol/g, « dilué », environ $0,8.10^{-3}$ mol/g. Dans le cas de l'anisole la solution saturée utilisée titrait $0,1.10^{-3}$ mol/g.

c. Les résultats des expériences ont été distillés à l'aide d'une colonne à bande tournante Haag, chaque fraction étant dosée par chromatographie gazeuse à l'aide d'un appareil Griffin-MK 2. Les rendements sont calculés par rapport à la cétone mise en jeu. Les résultats indiqués « Adn. » groupent l'alcool tertiaire $(iPr)_2(Et)COH$ et ses deux produits de déshydratation : $Me_2C=C(Et)(iPr)$ et $MeCH=C(iPr)_2$ que nous avons mis en évidence. Leur abondance totale n'excède jamais 4 %. Les résultats indiqués « énolisation » représentent la quantité de cétone retrouvée après réaction. En fait, malgré un excès de 10 à 20 % de magnésien, il est possible qu'une partie de cette cétone ne soit jamais entrée en réaction (exp. 7).

Conclusions. — Tous les facteurs expérimentaux que nous avons fait varier ont une influence sur le résultat de la réaction. Ainsi, la réaction d'addition est favorisée par :

a. un abaissement de la température;

b. une très grande concentration du magnésien;

c. l'addition directe de la cétone pure dans le magnésien;

d. l'emploi d'un solvant dont la basicité est voisine de celle de Et_2O. Un solvant plus basique (THF) ou moins basique (anisole) favorise les réactions « anormales ».

Ces résultats sont compatibles avec les observations de Kharasch et Weinhouse [3], mais ceux-ci n'avaient pas pu tirer des conclusions aussi nettes, car la réaction qu'ils ont étudiée (Ph_2CO + magnésien de EtBr) est moins sensible aux conditions expérimentales, de plus ils ne faisaient varier celles-ci que dans un faible intervalle.

Par contre, nos résultats diffèrent de ceux publiés par Lewis et Wright [2] et surtout de ceux présentés par Mosher au récent congrès de l'American Chemical Society [5]. Dans sa communication, Mosher signala qu'il n'avait trouvé aucune influence de la concentration et de l'ordre d'addition des réactifs dans la réaction que nous avons étudiée. En fait, le désaccord n'est qu'apparent, car Mosher ne fait varier la concentration du magnésien dans Et_2O que dans l'intervalle 0,005 — 0,5 N. Les solutions que nous appelons « diluées » sont à peu près normales, et les « concentrées » de 7 à 10 fois normales. Nous pouvons donc dire que Mosher a constaté qu'il était inutile de diluer plus abondamment nos solutions. Nous avions nous-même fait cette constatation.

L'influence du solvant nous paraît particulièrement remarquable. Elle montre que la basicité de l'éther employé a une influence sur les propriétés chimiques du magnésien. Cette influence n'est pas une fonction monotone de la basicité. Il existe une basicité optimum qui, dans le cas du magnésien de EtBr, est voisine de celle de Et_2O. Rappelons que nous avions fait une constatation analogue lors de l'étude des propriétés physiques des dérivés de Grignard [6].

Nous publierons ultérieurement un tableau plus complet de nos résultats expérimentaux et un essai d'interprétation théorique de ceux-ci.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, *Grignard Reactions of non Metallic substances*, Prentice-Hall Inc., New-York, 1954, p. 138.

(2) R. N. LEWIS et J. R. WRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1253.

(3) M. S. KHARASCH et S. WEINHOUSE, *J. Org. Chem.*, 1, 1936, p. 209.

(4) WHITMORE et GEORGE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1239.

(5) H. S. MOSHER et J. A. MILLER, *135th Meeting of the A. C. S.*, Boston, avril 1959, Abstracts of papers, p. 71-80.

(6) R. HAMELIN et S. GOYPIRON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2382.

(Laboratoire de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANOSILICIQUE. — *Sur la préparation de trialcoylchlorosilanes.*
Note (*) de MM. **Jacques Valade**, **Raymond Calas** et **Jean-Claude Miléo**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une méthode de préparation conduisant avec un rendement supérieur à celui des méthodes déjà connues aux triéthyl- et tripropylchlorosilanes.

Les méthodes d'obtention des trialcoylchlorosilanes sont nombreuses mais pour la plupart longues et de rendement assez faible.

La synthèse directe (action d'halogénoalcanes sur un alliage métallique du silicium) conduit à de faibles quantités de trialcoylmonohalogénosilanes. Seul le triméthylmonochlorosilane est un produit industriel, étant donné la fabrication de tonnages importants de méthylsilicones.

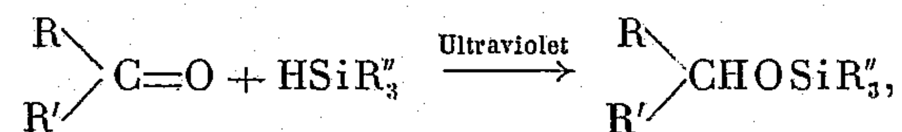
Les principales méthodes de préparation font appel à $SiCl_4$, $HSiCl_3$ ou $Si(RO)_4$:

— L'action des dérivés organométalliques sur $SiCl_4$ conduit à un mélange des composés R_nSiCl_{4-n} dont on ne sépare que de faibles proportions de trialcoylmonohalogénosilanes.

— L'alcoylation du trichlorosilane (rendement variant de 40 à 65 %) a permis à de nombreux auteurs la description de méthodes d'halogénation des trialcoylsilanes obtenus, soit directes : chloration par Cl_2 [1]; soit indirectes : passage au siloxane puis transformation de ce dernier en trialcoylhalogénosilane par AlX_3 [2], PCl_3 [3] ou $H_2SO_4 + NH_4X$ [4].

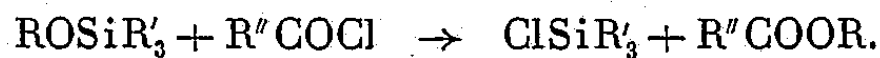
— Enfin, l'obtention de trialcoylalcoxysilanes à partir de $Si(RO)_4$ est aussi malaisée que celle de trialcoylhalogénosilanes dans le cas de $SiCl_4$.

La méthode de préparation que nous avons utilisée est basée d'une part sur la grande facilité d'obtention d'alcoxysilanes trisubstitués par fixation d'hydrogénosilanes sur les cétones aliphatiques ou alicycliques [5] :



$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}O + HSiR''_3 \xrightarrow{\text{Ultraviolet}} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CHOSiR''_3,$$

et d'autre part sur les résultats des études de l'action des chlorures d'acides sur ces dérivés [6], [7] en présence ou non de catalyseurs. La mise au point de cette réaction de scission permet un rendement presque quantitatif en trialcoylhalogénosilanes :



$$ROSiR'_3 + R''COCl \rightarrow ClSiR'_3 + R''COOR.$$

Triéthylchlorosilane. — L'irradiation ultraviolette d'un mélange d'acétone et de $HSiCl_3$ conduit à l'isopropoxytrichlorosilane (Rdt 95 %), qu'on transforme par action du bromure d'éthylmagnésium en excès en triéthylisopropoxysilane (I) (Rdt 88 %). Si l'on chauffe 0,05 mole de (I) avec 0,1 mole de chlorure de benzoyle pendant 1 h à 180°, on sépare par distil-

lation 6,5 g (Rdt 86,6 %) de $ClSi(C_2H_5)_3$ ($É_{765}$ 142-146°; n_D^{20} 1,4277; d_4^{20} 0,8900; R. M. calculé pour $C_6H_{15}SiCl$, 49,48; trouvé, 43,80; Cl % calculé pour $C_6H_{15}SiCl$, 23,58; trouvé, 23,51).

Il est donc facile d'obtenir le triéthylchlorosilane avec un rendement supérieur à 70 % (calculé à partir du trichlorosilane).

On peut également fixer le triéthylsilane, préparé à partir du trichlorosilane par action du bromure d'éthylmagnésium en excès, sur la cyclohexanone : on obtient 90 % de la quantité théorique de triéthylcyclohexoxysilane (II). 10 g de (II) traités par du chlorure de benzoyle en excès conduisent à 6,7 g (Rdt 95,7 %) de $ClSi(C_2H_5)_3$. Cependant le rendement total est abaissé par celui de la préparation du triéthylsilane initial.

Tripropylchlorosilane. — L'addition de $HSiCl_3$ à la cyclohexanone, catalysée par les radiations ultraviolettes, donne 90 % de la quantité théorique de cyclohexoxytrichlorosilane. La substitution des atomes de chlore par le bromure de propylmagnésium conduit avec un rendement de 60 à 65 % au tripropylcyclohexoxysilane (III) ($É_{13}$ 106°, n_D^{20} 1,4525, d_4^{20} 0,8685, R. M. calculé pour $C_{15}H_{32}SiO$, 79,84; trouvé, 79,59; Si % calculé pour $C_{15}H_{32}SiO$, 10,93; trouvé, 11,10). 10 g de (III) traités par la quantité stœchiométrique de chlorure de *p*-nitrobenzoyle, donnent après distillation 6,5 g (Rdt 86,6 %) de $ClSi(C_3H_7)_3$ ($É_{16}$ 86°, n_D^{20} 1,4401, d_4^{20} 0,8821, R. M. calculé pour $C_9H_{21}SiCl$, 57,61; trouvé, 57,53; Cl % calculé pour $C_9H_{21}SiCl$, 18,1; trouvé, 18,4).

Ainsi, le tripropylchlorosilane est obtenu avec un rendement de l'ordre de 50 %, calculé à partir du trichlorosilane.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) J. W. JENKINS et H. W. POST, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 552.

(2) M. G. VORONKOV, B. N. DOLGOV et N. R. DMITRIEVA, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* 84, 1952, p. 959.

(3) E. A. CHERNYSCHEV et A. D. PETROV, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 105, 1955, p. 282.

(4) P. A. DIGIORGIO, W. A. STRONG, L. H. SOMMER et F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1380.

(5) R. CALAS et N. DUFFAUT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 906; R. CALAS, N. DUFFAUT et J. VALADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 761.

(6) R. CALAS et J. VALADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1314.

(7) C. FRIEDEL et A. LADENBURG, *Ber.*, 3, 1870, p. 15; A. LADENBURG, *Ber.*, 4, 1871, p. 901; C. EABORN, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2755.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

MINÉRALOGIE. — *Découverte en Nouvelle-Calédonie d'une minéralisation arsenicale sous forme d'un nouvel arséniure de nickel* Ni_2As. Note de Mme **Simonne Caillère**, MM. **Jacques Avias** et **Jean Falgueirettes**, présentée par M. Jean Wyart.

Si la Nouvelle-Calédonie est célèbre par ses gisements de silicates nickélifères résultant d'une altération superficielle, par contre ce vaste territoire est presque dépourvu de minéralisation filonienne. Les sulfures n'y constituent que des raretés minéralogiques et les arséniures y étaient inconnus jusqu'à ce qu'une prospection organisée par l'un de nous pour le compte de la Société Le Nickel, révéla au cours de deux sondages la présence d'un filon minéralisé, dans la harzburgite serpentinisée du massif de Tiébaghi.

Une étude chimique sommaire exécutée par J. Carret a montré que le nickel y est associé à l'arsenic, mais la quantité exceptionnellement importante du métal ne pouvait s'interpréter que par l'une des deux hypothèses suivantes :

1° L'association de la nickélite NiAs ou de la mauchérite $Ni_{1,5}As$ avec un ferronickel.

2° La présence d'un arséniure nouveau, plus riche en nickel que ceux connus jusqu'ici.

C'est alors que fut entreprise une étude complète de cette minéralisation rose bronzé, plus brunâtre que la nickélite.

L'examen microscopique des sections polies a confirmé qu'il s'agit d'un minéral homogène associé à quelques très rares inclusions de pentlandite.

L'étude optique montre qu'on est en présence d'un agrégat légèrement polychroïque, agissant peu sur la lumière polarisée entre nicols croisés.

La mesure des pouvoirs réflecteurs exécutée avec un dispositif sensible utilisant un photomultiplicateur d'électrons a été faite dans différentes longueurs d'ondes, le vert, le jaune et le rouge.

Les valeurs ainsi obtenues ont été groupées dans un tableau ainsi que celles trouvées dans les mêmes conditions avec la nickélite et la mauchérite.

Longueur d'onde.	Minéral rose.		Nickélite.		Mauchérite.	
	R'_g.	R'_p.	R'_g.	R'_p.	R'_g.	R'_p.
Vert	0,48	0,44	0,52	0,48	0,49	0,37
Jaune	0,54	0,52	0,61	0,54	0,57	0,49
Rouge	0,58	0,56	0,65	0,61	0,62	0,53

Cet ensemble de résultats permet d'éliminer la première hypothèse et conduit à penser que dans les minerais néocalédoniens le nickel se

trouve dans le réseau d'un arséniure distinct de la nickelite et de la maucherite.

L'analyse chimique complète exécutée par M. Patureau, chef du Laboratoire d'analyses du C. N. R. S. a donné les résultats suivants :

As	31,50
S	1
Ni	57
SiO_2	4
Fe_2O_3	0,85
MgO	3,80
$H_2O \pm$	1,50
	99,65

Ceux-ci confirment les essais préliminaires et peuvent s'interpréter minéralogiquement de la façon suivante :

La silice, la magnésie sont exprimées à l'état d'antigorite. L'eau non utilisée est considérée comme hygroscopique. Le fer est maintenu à l'état d'oxyde, probablement associé au silicate.

Enfin le nickel combiné à l'arsenic et au soufre donne un composé de formule $Ni_{2,1}As$ très voisine de Ni_2As.

La composition minéralogique peut donc se résumer ainsi :

Ni_2As	89,50
$Si_2Mg_3O_7 2H_2O$	9,15
Fe_2O_3	0,85
$H_2O \pm$	0,30
TOTAL	99,80

La densité mesurée sur la poudre ayant été utilisée pour l'étude chimique est de 6,15. Après la correction correspondant à la représentation de 10 % d'antigorite, celle de l'arséniure doit être de 6,5.

Le comportement thermique diffère de celui de la nickélite et de la mauchérite. Les courbes thermiques différentielles des trois arséniures présentent uniquement des phénomènes exothermiques, mais ceux-ci se placent à des températures d'autant plus élevées que la maille contient plus de nickel. Ils débutent vers 400° avec la nickélite, vers 575° avec la mauchérite et à 600° avec le Ni_2As.

Quant au diagramme thermopondéral du minéral étudié il s'inscrit dans une série comportant la nickélite et la mauchérite. En effet la perte de poids qui atteint 30 % avec NiAs est seulement de 16 % avec $Ni_{1,5}As$ et devient sensiblement nulle pour l'arséniure Ni_2As.

L'étude à l'aide des rayons faite sur un bâtonnet de 0,3 mm de diamètre en utilisant la raie K_α du cuivre sous une tension de 35 kV et une intensité

de courant de 9 mA a donné après une pose de 2 h les distances réticulaires suivantes dont l'intensité a été évaluée visuellement.

4,074	1	1,737	4
3,205	1	1,650	3
3,044	1	1,630	3
2,899	2	1,383	4
2,831	2	1,296	3
2,716	1	1,252	1
2,487	1	1,231	1
2,220	1	1,157	1
2,109	4	1,124	1
1,977	10	1,109	1
1,918	10	1,087	1
1,810	4	1,073	1

La littérature signale que l'arséniure de fer Fe_2As et l'antimoniure de nickel Ni_2Sb ont été préparés synthétiquement, il a donc été tenté un rapprochement entre les structures des trois produits.

Mais alors que les composés artificiels sont l'un et l'autre quadratiques il n'a pas été possible d'identifier les raies de Ni_2As avec celle d'un corps cristallisant dans ce système.

L'ensemble de ces résultats prouve que le minéral nickélifère du filon nouvellement découvert dans le massif de Tiebaghi est un arséniure nouveau correspondant à la formule Ni_2As pour lequel nous proposons le nom d'orcélite.

GÉOLOGIE. — *A propos du Quaternaire sur le littoral des provinces du Levant espagnol. Quaternaire continental.* Note (*) de M. **Marcel Gigout**, présentée par M. Paul Fallot.

Analogies avec la stratigraphie du Quaternaire continental au Maroc. Passage latéral de l'encastrement en terrasses à la superposition en un glacis principal polygénique; cette dernière forme est largement dominante dans les plaines.

On sait qu'une plaine littorale, ou mieux un chapelet de plaines, borde la côte, de la province de Tarragone à celle de Valence, soit sur 350 km. C'est une construction quaternaire; le Pliocène n'y est connu qu'en un petit golfe, à Tarragone. Les dépôts quaternaires sont les alluvions d'innombrables rivières conséquentes, mêlées aux blocs, cailloutis et limons fluviatiles de glacis de piedmont très étalés. Les faciès de ces dépôts ont des analogies remarquables avec ceux du Maroc atlantique, ce qui permet d'appliquer au Levant espagnol l'échelle stratigraphique créée au Maroc ([1]). On retrouve dans les deux pays les croûtes calcaires qui découpent les formations continentales en tranches, dont chacune correspond à un épisode climatique du Quaternaire. Les croûtes ont même un plus beau développement qu'au Maroc. On observe souvent au Levant espagnol, dans une même coupe, la superposition de plusieurs tranches encroûtées et il est constant que la puissance de l'encroûtement, en même temps que la consolidation du sédiment, aillent en croissant avec l'ancienneté. A titre d'exemple, dans le rio Seco de Benicarlo, au kilomètre 3 de la route de Calig, on distingue trois ensembles alluviaux (*fig.* A) : l'ensemble inférieur, très consolidé, comporte des rognons de calcaire rose sur 2 m au moins de profondeur, et est terminé par une croûte épaisse de 0,5 m en moyenne. L'ensemble moyen, peu consolidé, a des poupées calcaires sur plusieurs décimètres, puis une croûte feuilletée de 1 dm environ d'épaisseur. L'ensemble supérieur est meuble, non encroûté, et passe latéralement à un limon de ruissellement de teinte rouge.

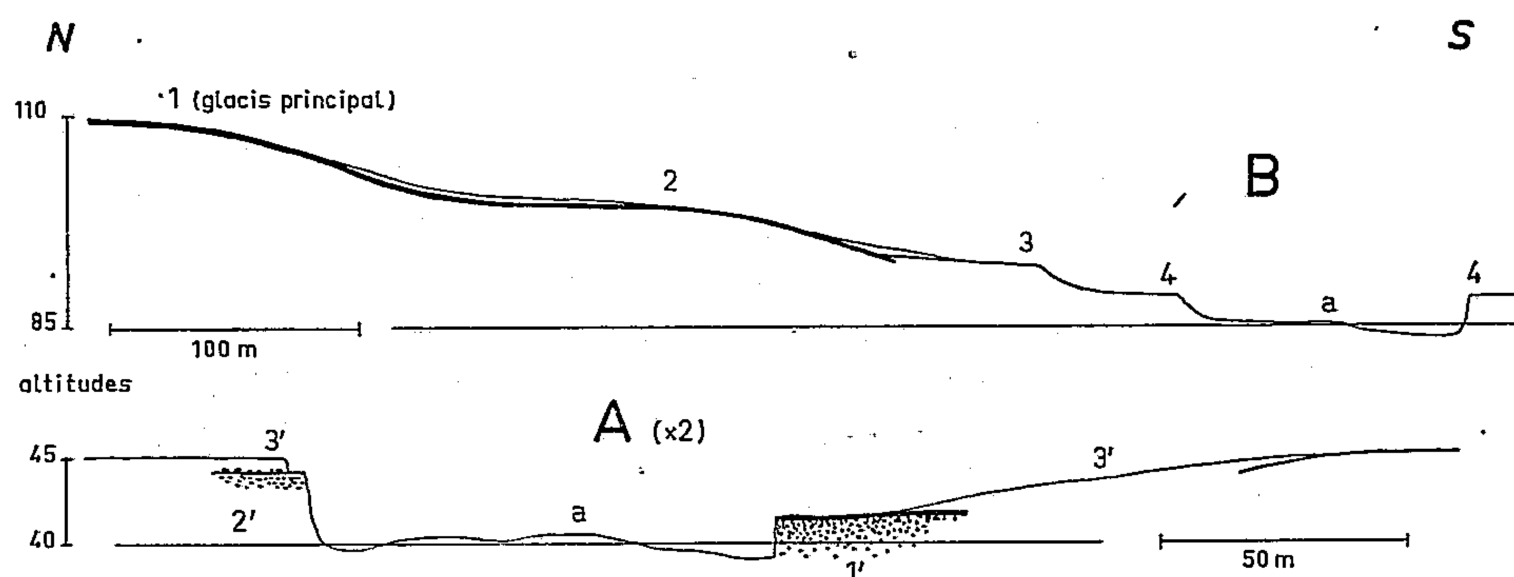
Il est assez facile d'identifier au Levant espagnol l'homologue du Rharbien marocain : les alluvions récentes des rivières importantes et le delta de l'Èbre sont faits de limons gris, sans croûte calcaire. De même dans les plaines littorales, les parties basses, inondables, cultivées en rizières. Dans les rivières plus petites, on trouve des banquettes plus ou moins rongées, faites d'alluvions meubles, moins rouges, moins argileuses que les plus anciennes.

Le Soltanien se reconnaît dans les alluvions meubles, rouges, non encroûtées ou présentant parfois une amorce d'enrichissement calcaire vers le haut. Il peut former une terrasse fluviale franche; par exemple dans le rio Seco de Benicarlo, à Calig, rive droite, au gué de la route de Vinaroz. Ailleurs, il déborde et s'étale sur les glacis, passant à des limons de ruis-

sellement. Sa position au kilomètre 3 de la route de Calig (ci-dessus) est intermédiaire : un placage d'alluvions sur les rives convexes rongées (*fig.* A). Le plus souvent, les orangeraies sont sur les sols rouges du Soltanien.

Pour approfondir la distinction des étages continentaux dans les formations plus anciennes, il faudrait l'aide de la paléontologie et de la préhistoire.

En ce qui concerne la puissance des dépôts, elle est intermédiaire entre celles de Catalogne et d'Andalousie, selon une progression géographique simple. En Catalogne, les limons de versants, en partie de ruissellement et en partie éoliens, sont très épais, atteignant plusieurs dizaines de mètres dans la vallée du Llobregat par exemple ([2]); superposés aux alluvions fluviales, ils camouflent les terrasses, empâtent le relief. En Andalousie, au contraire, les vastes glacis-versants ne comportent, sur les surfaces



Deux coupes transversales du rio Seco de Benicarlo. *Voir* le texte. Les traits forts et les ponctuations indiquent les croûtes calcaires : *a*, lit majeur actuel; 1 à 4, terrasses successives; 1′ à 3′, alluvions successives.

d'érosion, qu'un placage mince de galets et limons souvent encroûtés. Dans les provinces de Tarragone, Castellon et Valence, les surfaces d'érosion ne sont plus visibles dès qu'on s'écarte des collines, parce que le manteau de Quaternaire continental est plus épais qu'en Andalousie; mais il ne paraît pas très puissant.

Le modelé de ces accumulations continentales comporte comme élément majeur un *glacis principal*, légèrement concave, raccordé au versant d'érosion par une inflexion. Il y a aussi des terrasses fluviales, peu développées. Le glacis principal est polygénique, c'est-à-dire qu'il a été édifié, non par un épisode climatique quaternaire, mais par plusieurs, qui ont superposé leurs dépôts. La superposition est si complète dans certains secteurs que les rivières n'y comportent aucune terrasse. Par exemple, le rio Genia près Vinaroz. De telles rivières coulent presque à fleur de la plaine; c'est le cas général des rivières dans les plaines de Valence et de Castellon.

Mais l'emboîtement, réalisant des terrasses fluviales, apparaît toujours à l'amont, au bord des collines. Il peut aussi se maintenir jusqu'à l'embou-

chure pour les épisodes du Quaternaire récent, Soltanien et Rharbien; c'est le cas du rio San Miguel de Torreblanca. Au total, il y a encastrement et terrasses dans les collines, passant à une superposition plus ou moins parfaite dans les plaines littorales. En remontant le rio Seco, de Benicarlo à Calig (8 km), on voit bien le passage de la superposition à l'encastrement; j'ai donné la coupe à 3 km de Benicarlo (*fig.* A). A Calig, la vallée est élargie, et l'on distingue sur la rive gauche deux terrasses de plus en plus encroûtées, entre la terrasse soltanienne et le glacis principal (*fig.* B).

On observe parfois la reprise de la superposition dans des petits bassins internes, comme celui de Alcala de Chivert.

Dans ce glacis principal polygénique du Levant espagnol, les dépôts du Quaternaire récent paraissent jouer un rôle plus modeste que le Quaternaire ancien. C'est ce dernier qui a apporté la grosse masse des matériaux : dans les coupes, peu profondes, données par les rivières, on suit généralement les alluvions consolidées et encroûtées du Quaternaire ancien jusqu'à l'embouchure, ou à sa proximité, sous une pellicule de Quaternaire récent. Par exemple, le rio San Miguel. On peut penser qu'en allant vers le Sud la débilité du Quaternaire récent s'accentue, ce qui permet de passer au glacis principal monogénique, d'âge présicilien, d'Andalousie (3).

Plusieurs faits indiquent que les accumulations de limons et alluvions au Levant espagnol ont été favorisées par des climats humides. Il y a l'amaigrissement de tous les dépôts continentaux en allant de la Catalogne vers l'Andalousie. D'autre part, à tous les cols qu'emprunte la grande route dans les collines proches du littoral, les glacis d'accumulation montent haut sur les versants exposés au Nord, tandis qu'ils sont moins bien nourris, commencent plus bas, sur les pentes sud. Enfin dans les collines calcaires entre Sitges et Villanueva, les vallons sont engorgés de limons rouges de type soltanien; certains vallons sont taillés par la mer; la terrasse soltanienne y arrive à une quinzaine de mètres au-dessus du rivage; cette disposition suggère que l'édification de la terrasse est contemporaine d'une régression marine, qu'on rapproche du Würmien.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) G. Choubert, F. Joly, M. Gigout, J. Marçais, J. Margat et R. Raynal, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 504.

(2) L. Solé Sabaris, C. Virgili et E. Répoll Perello, *Livret guide excursion* B 1, *Ve Congrès I. N. Q. U. A.*, 1957.

(3) M. Gigout, *C. R. Soc. géol. Fr.*, no 4, 1959, p. 89.

(*Faculté des Sciences de Lyon.*)

GÉOLOGIE. — *Une nouvelle zone anticlinale aquitaine dans le Bazadais.* Note de M[lle] **Michèle Caralp** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Un forage de recherche d'eau effectué à Callen (Landes), petit village situé à 16 km à l'Ouest de Captieux et à 10 km au Sud-Ouest de Cazalis, a traversé 67,75 m de sédiments dont la coupe s'établit ainsi :

1. de	o	à 0,60 m	..... Sable brun noirâtre plus ou moins aggloméré, mélangé à de la terre végétale
2.	0,60	6,00	..... Sable beige clair, assez fin, très homogène
3.	6,00	12,35	..... Sable beige clair, fin
4.	12,35	13,40	..... Argile beige, très sableuse
5.	13,40	22,50	..... Argile gris beige, avec quelques débris sableux et micacés
6.	22,50	27,50	..... Argile ocre plus ou moins foncée, rayée de gris
7.	27,50	34,00	..... Argile grisâtre, avec quelques éléments sableux
8.	34,00	38,30	..... Sable faiblement aggloméré beige foncé taché de noir. Aspect d'un sol fossile
9.	38,30	44,80	..... Sable grossier, beige jaunâtre, plus ou moins aggloméré, avec des gravillons gris ou blanchâtres
10.	44,80	48,45	..... Gravillons quartzeux et sable grossier blanchâtre ou grisâtre de taille variable
11.	48,45	53,00	..... Grès peu consolidé, à éléments fins et homogènes de teinte grise
12.	53,00	59,85	..... Sable fauve, à petits graviers grisâtres ou blanchâtres
13.	59,85	60,40	..... Calcaire gréseux, jaune blanchâtre, assez dur, légèrement argileux
14.	60,40	66,20	..... Grès à ciment calcaire, jaune grisâtre très dur, légèrement argileux (vers 66,20 m grès un peu plus gris)
15.	66,20	67,75	..... Fin de forage : Sable calcaire beige, moyen, fossilifère, légèrement argileux

La succession des terrains traversés par ce forage, est remarquable à divers égards. Ces couches peuvent être groupées de la manière suivante :

1° à la base, de 59,85 à 67,75 m (niveaux 13 à 15), trois niveaux d'aspect très homogène de grès gris beige, fossilifère, marin, représentant l'*Aquitanien*;

2° au-dessus, de 53 à 59,85 m (niveau 12), un horizon de sable rougeâtre continental équivalent au *Pliocène*;

3° enfin, de o à 53 m (niveau 1 à 11), une épaisse sédimentation sableuse, continentale correspondant au *Quaternaire*.

L'Aquitanien atteint par ce forage présente des caractères lithologiques et faunistiques particuliers. Il s'agit, en effet, d'un faciès gréseux à ciment calcaire de teinte grisâtre, puis ocre gris; il est riche en Ostracodes, Bryozoaires et Foraminifères (Nonionidæ, Anomalinidæ, Miogypsinidæ), formes typiques d'une zone très littorale. Un faciès calcaréo-gréseux comparable caractérise l'Aquitanien dans des coupes relevées dans certains forages voisins; il constitue ainsi un repère stratigraphique précieux, car il se

situe à la base de cet étage. Par suite, les grès rencontrés dans le forage de Callen représentent uniquement la base du Miocène. Ils sont recouverts directement par les « sables fauves », faciès classique du Pliocène aquitain.

Considérons, par ailleurs, la succession stratigraphique des terrains traversés par différents forages effectués aux alentours de Callen et précédemment étudiés notamment : au Nord-Ouest Le Tuzan [([3]), p. 26] au Nord Cazalis [([1]), p. 154], à l'Est Captieux-bourg [([2]), p. 56], au Sud-Est Captieux-Le Poteau [([1]), p. 141] et au Sud-Ouest à Luxey. Dans tous ces puits, l'Helvétien est présent avec une épaisseur variable et un faciès plus ou moins profond. De caractère marin littoral au Tuzan et à Cazalis, cet Helvétien est côtier à Luxey et à Captieux-Le Poteau; au bourg de Captieux, il est visible à l'affleurement dans la vallée du ruisseau qui le baigne à l'Ouest.

L'Helvétien forme donc un golfe assez important limité à l'Est vers Captieux et où se déposent des sédiments calcaires pour la plupart, nettement marins et fossilifères.

Or, le forage de Callen, situé à l'intérieur de ce golfe présente une succession stratigraphique dépourvue d'Helvétien. Celle-ci révèle, au contraire, une lacune importante allant des niveaux de base de l'Aquitanien au Pliocène non compris,

Il est donc évident que la zone de Callen s'est trouvée surélevée, dès l'Aquitanien moyen, formant ainsi une île où aucun dépôt ne s'est constitué. Tout autour, la série miocène complète se forme avec les derniers niveaux de l'Aquitanien marin, le Burdigalien continental et l'Helvétien le plus souvent marin.

Au Pliocène, la région de Callen reçoit le même apport détritique que les régions voisines alors émergées, ce qui conduit au dépôt d'une épaisseur notable de « sables fauves ».

Au Quaternaire, nous devons distinguer :

— une première phase témoignant d'un ruissellement intense, illustré par des sables grossiers (38,30 à 53,00 m), recouverts par un horizon (34,00 à 38,30 m) de sable beige taché de noir et contenant des morceaux de végétaux fossiles. Il s'agit là, d'un sol fossile quaternaire. Situé actuellement à 34 m de profondeur, la présence de ce sol témoigne d'un rejeu récent ayant provoqué l'affaissement notable de cette zone;

— la deuxième phase (0 à 34,00 m), illustrée par des argiles, puis des sables, est une période de comblement résultant de l'enfoncement précédemment subi par cette région.

Ainsi, d'après l'étude détaillée des différents niveaux du forage de Callen, il apparaît que cette région a subi des mouvements tectoniques successifs :

— le premier se situe vers la base de l'Aquitanien et a pour conséquence l'exondation de la zone de Callen qui forme une sorte de dôme où bute successivement la mer burdigalienne et la mer helvétienne;

— à la fin de l'Helvétien, cette zone s'enfonce progressivement. Les « sables fauves » s'y déposent avec un faciès identique à ceux des régions voisines;

— au cours du Quaternaire, enfin, des mouvements tardifs, témoins de la stabilisation récente du sous-sol aquitain, aboutissent à l'enfoncement notable de l'accident tectonique de Callen, non décelable actuellement en surface.

D'après les considérations précédentes, il apparaît que l'accident de Callen est de nature tectonique et se rattache au système structural typique de l'Aquitaine nord-occidentale. Un seul forage ne nous permet pas de définir exactement cette anomalie architecturale, mais il s'agit vraisemblablement d'une ride anticlinale se raccordant au dôme de Villagrain-Landiras voisin, également épargné par les transgressions postérieures à l'Aquitanien.

(1) M. Caralp, *Thèse de 3e Cycle d'Enseignement supérieur,* Faculté des Sciences de Bordeaux, 1958, 247 pages, 14 planches.

(2) J. Moyes, M. Veillon et M. Vigneaux, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 1955, p. 56.

(3) M. Vigneaux, *Publications du B.R.G.G.M.*, no 11, 1953.

(*Laboratoire de Géologie,
Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

GÉOLOGIE. — *Sur les grands traits de la tectonique alpine de la bordure du socle du massif de l'Argentera dans la vallée de la Tinée (Alpes-Maritimes).* Note (*) de M. **Jean Vernet**, transmise par M. Léon Moret.

L. Bertrand [1] a depuis longtemps fait connaître l'allure plissée de cette bordure. Mais ses données, que de rares travaux ultérieurs n'ont enrichi que sur des petits points de détail, nécessitent aujourd'hui un certain nombre de précisions et de correctifs. L. Bertrand n'a d'ailleurs jamais fait de distinction entre les plis du socle et ceux de sa couverture, distinction reconnue aujourd'hui comme nécessaire.

Cette revue sommaire a pour objet les seuls accidents définis à la surface structurale du socle antétriasique.

Au Nord-Ouest, l'extrémité du massif s'ennoie périclinalement sous sa couverture à un niveau topographique élevé (2 000 à 2 800 m d'altitude).

Ce prolongement axial qui doit être en moyenne assez rapide est compliqué de multiples replis parmi lesquels prédomine un système de plis tendant à s'allonger à peu près conformément au grand axe du massif, soit en direction presque perpendiculaire au front d'ennoyage.

La déformation a abouti à des structures tantôt très souples (synclinal pincé de la Combe Alta), tantôt cassantes (fossé et pointe anticlinale broyée de gneiss contiguë, du vallon supérieur de Pel Brun), mais étroitement associées.

La partie Nord extrême de la bordure Ouest du massif montre, de Bouzieyas au vallon de Saint-Dalmas, entre 1 400 et 2 200 m d'altitude, le rôle prédominant d'un système de failles longitudinales importantes séparant des panneaux gauchis et ployés et amenant dans le vallon de l'alpe le Cristallin au contact de marnes du Jurassique moyen.

Bien que l'extension du Glaciaire dans la région de Bouzieyas y empêche toute vue des terrains sous-jacents, il semble que ce dernier accident puisse se prolonger largement au Nord, formant dans la couverture la faille cartographiée par A. Faure-Muret [2] et passant au camp des Fourches. Au Sud, les failles verticales, ou à pendage conforme plus ou moins accusé, forment un faisceau d'accidents assez recourbés, bien visibles dans le vallon de la Combe.

Cette tectonique très cassante s'accompagne en divers points de laminages et broyages énergiques. La nature mécanique des contacts entre le Cristallin et les cargneules et calcaires triasiques de part et d'autre du vallon Issias est soulignée par la présence d'une mince lentille de Cristallin émietté dans les cargneules de l'éperon rive gauche.

Sur un large secteur Ouest et Sud allant du vallon de Saint-Dalmas au vallon de Gasch (La Bolline-Valdeblore), entre des niveaux d'altitude espacés (500 à 2 200 m), et observable transversalement sur plusieurs

kilomètres, prédomine largement un régime de plis souples très accusés. Ils sont cependant hachés de failles locales, longitudinales ou transversales, dont la densité peut devenir grande en certains points (les deux rives du vallon de Roya à hauteur du pont de Pragiola, crêtes sommitales du Mont-Gravières). Allongés, d'extension toutefois limitée et d'ailleurs variable, ils se relaient, formant un faisceau parallèle à la bordure principale, Ouest, c'est-à-dire selon une direction NW-SE conforme à celle du grand axe du massif.

Cette direction vient donc buter contre le front d'ennoyage de la bordure Sud, entre le cours de la Tinée et le vallon de Gasch. Les plis ne sont pas seulement ici affectés par le rapide abaissement de la surface générale du socle, mais ils montrent en même temps une nette convergence des éléments de leur faisceau dont la direction presque Ouest-Est à Rimplas tourne assez progressivement au Nord-Nord-Ouest-Sud-Sud-Est dans le vallon de Gasch.

Le style tectonique ne change pas sensiblement, en ce qui concerne le modelé de la surface structurale, selon que le Trias repose sur le Cristallon ou sur le Permien qui, apparu aux abords de Saint-Étienne-de-Tinée, devient rapidement épais en allant vers le Sud et vers l'extérieur du massif.

Les synclinaux sont souvent énergiquement pincés : synclinaux de Trias essentiellement dans le Cristallin de la rive gauche de la Tinée en amont d'Isola, qui ont donné lieu à diverses descriptions ([3]), synclinaux de Trias dans le Permien des vallons de Burente et de l'Arcane, de la vallée de la Vionène, de Rimplas, etc. [Le synclinal de Burente ne peut apparaître sur les cartes récentes ([4]), presque tout le Permien y ayant été confondu avec le Werfénien dans l'ensemble de la vallée de la Tinée au Nord du mont Gravières.]

La longueur observée d'un pli donné peut atteindre plusieurs kilomètres. On observe en particulier, avec une continuité de l'ordre de 10 km, le prolongement probable sur la rive droite de la Tinée d'un synclinal de la rive gauche : apparaissant au Bourguet, ce synclinal doit réapparaître sur la rive droite au Nord du Collet Mantia (formation synclinale de Werfénien et Permien dans le Cristallin émergeant du Quaternaire à 1 550 m d'altitude) et aller se fermer dans les hautes pentes Nord du mont Penafessa.

Tout un groupe de structures apparaît déversé, vers le Sud-Ouest ou l'Ouest; il englobe les synclinaux de la rive gauche de la Tinée en amont d'Isola ainsi que ceux des Cabanes de Lenton et du vallon de Gasch. Un autre groupe de plis déversés occupe la basse vallée de la Vionène; je renvoie le lecteur à mon étude antérieure ([5]) en ce qui concerne le déversement des plis de la Vionène et les travaux qu'il avait précédemment suscités.

Mention spéciale sera faite ici du synclinal de Trias des Cabanes de Lenton pour sa structure complexe de replis multiples avec brèches tectoniques, dont un groupe de replis obliques affectés d'une torsion et plus

ou moins tranchés par la faille chevauchante de la bordure Nord-Est de Permien.

D'autre part, le rôle des failles longitudinales dans la structure des plis devient exceptionnellement notable ici et dans les prolongements Nord de l'accident, ainsi que sur les deux flancs du synclinal du col de Vejas où, comme à Lenton, il y a chevauchement du socle du bord Est sur le Trias du synclinal, le socle chevauchant étant ici du Cristallin. M. Lemoine [6] a décrit les rapports anormaux du socle et du Trias sans mettre en lumière la nature synclinale de l'accident du col de Vejas.

Mais ce dernier est l'aboutissement à la bordure Sud du massif de la grande structure synclinale intérieure de Sespoul [7]. A ce titre on doit le considérer aussi comme une nette limite de zones tectoniques.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(1) *Bull. Carte géol. France*, n° 56, 1897-1898, p. 9.

(2) *Mém. Carte géol. France*, 1955 (esquisse géologique au 100 000e).

(3) L. BERTRAND, *ibid.*; P. COMTE, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, n° 405, 1930; A. FAURE-MURET, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 205.

(4) A. FAURE-MURET, *ibid.*, 1955; *Carte géologique de la France au 50 000e, feuille de Saint-Étienne-de-Tinée*, 1954.

(5) *Travaux Lab. Géol. Univ. Grenoble*, 34, 1958.

(6) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1027.

(7) J. VERNET, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1696.

OCÉANOGRAPHIE. — *Hypothèses sur le mode de transport et de dépôt des sédiments en Méditerranée occidentale.* Note (*) de M. **Jacques Bourcart**, présentée par M. Louis Fage.

J'ai montré que la part de la sédimentation verticale en Méditerranée occidentale, notamment dans les cuvettes abyssales, doit, conformément aux idées de Heezen, être réduite [1]. Ce n'est que sur des reliefs isolés comme ceux qui sont au-delà de 2 000 m de profondeur au large de Nice, que l'on peut obtenir des échantillons qui sont dus uniquement à ce mode de sédimentation.

Une partie des matériaux sont amenés sur le fond de la mer par des écoulements turbides sous-marins. Ceux qui sont causés par de grandes crues fluviales boueuses plongent à partir du moment où le mélange liquide est plus lourd que les eaux marines, soit par suite de la concentration du matériau en suspension, soit parce que ces eaux sont plus froides que celles de la mer (*cascading* de Cooper). Ces écoulements lourds peuvent se faire en nappes quand la pente n'est pas trop forte ou se concentrer dans des thalwegs préformés. Suivant leur vitesse et leur turbulence, ils peuvent soit éroder la vase d'un remplissage préalable, soit se déposer sur les bords du ravin. Toute secousse (tempête, séisme) peut permettre la remise en mouvement de ces vases qui sont « sensibles » dans le sens de Terzaghi et dont la teneur en eau dépasse la limite de liquidité.

Le Plateau continental, recouvert de sables néritiques mobiles, ne comporte actuellement aucun dépôt de vase. Les grains minéraux sont d'autant plus petits qu'on se rapproche de la côte; ils sont triés, vanés et même souvent polis. Tous ces caractères sont ceux de sables résiduels. En outre, dans les cavités des Foraminifères qu'ils renferment ou même dans les perforations microscopiques des coquilles par les algues, on peut toujours observer des minéraux secondaires : pyrite, calcédonite et surtout glauconie, qui n'ont pu se former qu'à la surface d'un sol vaseux et ne se forment plus aujourd'hui. Enfin, les sables du Plateau continental ont remblayé tous les creux, notamment les cours supérieurs des canyons. Il semble que, pendant toute la dernière transgression, la résultante du mouvement des sables sous l'effet des courants de vagues, ait été toujours dirigée vers la côte. Le mouvement inverse vers le large, comme celui des courants de turbidité, ne serait qu'épisodique. Ces courants, sauf au débouché des grands fleuves où la concentration en suspension était trop grande, n'ont pu laisser aucun dépôt sur le Plateau par suite de leur trop grande vitesse.

C'est aussi à des courants remontant vers la côte qu'il faut faire appel pour expliquer le transport des particules, au moins planctoniques pour la moitié, qui vont constituer les « vases littorales ». Dans la rade de Ville-

franche, le dépôt se fait sur toute l'étendue du fond quand se produit ce courant ascendant qui correspond au Mistral, vent qui suit le continent sur sa gauche. Inversement, par vent d'Est, il se produit une surélévation de niveau à l'extrémité de la rade; celle-ci détermine alors des courants de compensation profonds dirigés vers le large. Ces courants creusent des ravins dans le fond de la rade, puis les comblent de sables arrachés à l'herbier de Posidonies. Le plus prochain courant de Mistral les effacera. Ce rythme a été déterminé par quatre campagnes annuelles de sondages dans la rade (2).

L'action des courants remontants est comparable en profondeur à celle du *flot* dans les mers à marées qui s'exerce sur toute la surface du fond quand l'écoulement sous-marin du *jusant* se concentre dans des thalwegs.

Le dépôt des particules qui constitueront la bande intermédiaire de vase au milieu des sables vanés du Plateau continental est beaucoup plus difficile à expliquer. L'hypothèse émise par Kuenen (3) d'un minimum d'agitation localisée au milieu du Plateau, est difficile à accepter. Récemment L. Berthois (4) a pensé que la Grande Vasière du golfe de Gascogne avant la transgression flandrienne, était un ancien marécage, analogue au Poto-Poto de Guinée, limité vers le large par un cordon littoral et dunaire. Sa submersion se serait produite sans presque aucune érosion. Une telle interprétation de la bande intermédiaire en Méditerranée occidentale, se heurte à l'importance des matériaux pélagiques au moins dans la partie supérieure de ces vases. Il n'est pourtant pas impossible que les particules de l'incessant flot boueux qui va et vient sur le Plateau, ne puissent se déposer sur une vase ancienne dont la rugosité hydraulique est très faible par rapport à celle des sables néritiques, comme celles transportées par le flot en Rance ne se collent aujourd'hui que sur les surfaces de tangue ancienne ou de roche lisse.

Toutes ces hypothèses demanderaient évidemment à être confrontées avec des mesures du courant de fond, malheureusement encore très rares, et surtout avec des enregistrements continus de ces courants. La démonstration rigoureuse demanderait aussi la capture, encore plus délicate, des sédiments en mouvement sur le fond.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1699.

(2) J. Bourcart, 1956.

(3) Ph. Kuenen,

(4) L. Berthois et Yol Le Calvez, *Rev. Trav. Inst. Pêches Mar.*, 23, n° 3, 1959, p. 322-365.

PALÉOBOTANIQUE. — *Longévité du genre* Solenopora *Dyb.* Note de Mme **Geneviève Segonzac** et Mlle **Juliette Villatte**, présentée par M. Jean Piveteau.

Au cours de recherches effectuées pour délimiter le Montien des Petites-Pyrénées, une de nous (J. V.) a trouvé au lieu dit l'Aouke, près du village de Saint-Michel, sur la route Cazères-Fabas, à la cote 294,5, dans ce qui est encore considéré comme la base du Thanétien, des calcaires à Milioles et petites Alvéolines, accompagnées d'une Algue souvent fragmentée, non discernable à l'œil nu.

La structure de cette Algue en plaque mince la rapproche de *Solenopora jurassica* Nich. de Bellême et Saint-Langis (Orne) ([1]).

Extérieurement, elle n'a pas le beau développement en hauteur et en largeur des Solénopores rencontrées jusqu'ici en France, à Mortagne, dans les Ardennes et en Provence ([1]), ([2]), ([3]). Elle ressemble morphologiquement à *S. garwoodi* Hinde, mais ne forme pas de nodules isolables et ne participe que dans une faible mesure à l'édification du sédiment qui l'entoure.

Le polissage de la roche fait apparaître à l'œil nu de petits éventails à zones concentriques irrégulières, alternativement claires et foncées. Les zones sombres ont 0,25 mm de large et souvent moins; les zones claires ont 0,5 à 1 mm de largeur au maximum. Ces flabellums se ramifient généralement à la base et parfois au cours de leur croissance : le thalle montre alors des échancrures.

Une coupe longitudinale révèle un tissu non différencié de files à cloisons épaisses, séparées parfois par des interstices de 15 μ de moyenne, parfois juxtaposées, mais disposées le plus souvent dans un ordre très relatif et même enchevêtrées. Elles sont divisées en cellules par des cloisons courbes dont la concavité est dirigée vers la partie supérieure et qui ne sont pas au même niveau dans les files.

Les zones foncées ont des cellules bien conservées et d'aspect boudiné : (42) 70 à 80 μ (126) × (28) 49 à 84 μ. Les zones claires peuvent se diviser en cellules de mêmes dimensions, mais le plus souvent les cloisons ne sont pas conservées. Les zones d'accroissement, sombres, correspondent peut-être à un regain de vitalité de l'algue donnant aux cellules un pouvoir de fixation plus grand en CO_3Ca. De nos jours, les *Penicillus*, Algues calcaires fréquentes dans l'archipel des Antilles, sont plus fortement incrustées de calcaire chez les sujets jeunes.

La division des files se fait au niveau de certaines cloisons à la manière des *Cladophora* actuels, mais il est difficile de s'en rendre compte du fait de l'enchevêtrement des files qu'on ne peut suivre longtemps. Il n'y a ni hypothalle basilaire, ni organes reproducteurs.

Une coupe transversale montre des cellules polyédriques pentagonales de 50 à 80 μ dont la membrane est particulièrement épaisse, 16 à 28 μ. On n'a pas observé les cellules en rosettes que Brown comparait aux « cellules du toit des conceptacles de Mélobésiées entourant le pore » ([2]).

Le tableau suivant permettra la comparaison de cette Solénopore avec *Solenopora jurassica* var. *delepinei* Lem. dont les files ne sont pas toujours juxtaposées :

S. jurassica var. *delepinei*. Argovien	*Solenopora* sp. Thanétien
Nodules 4 à 12 cm dans les deux sens, entiers; aspect vigoureux.	Pieds de 2 cm, le plus souvent fragmentés; aspect chétif.
Couleur originelle : sédimentation rapide et tranquille.	Incolore, sédimentation plus lente et moins tranquille.
Pas d'hypothalle basilaire ni d'organe reproducteur.	Idem.
Tissu formé de files tantôt juxtaposées, tantôt non.	Files juxtaposées ou non et enchevêtrées.
Cellules plus longues et fines à dimensions très variables.	Cellules plus courtes et boudinées, à dimensions plus constantes.
Cloisons concaves, non au même niveau.	Idem.
Zones concentriques claires et foncées régulières; croissance plutôt régulière.	Idem, mais croissance très irrégulière.
Caractère récifal.	Caractère non récifal.

Il ressort de ces observations que cette algue doit être distinguée des espèces déjà décrites par sa morphologie, la dimension régulière de ses cellules, l'irrégularité de sa croissance, l'enchevêtrement de ses files et l'isolement de ses individus.

Nous l'appellerons *Solenopora paleocenica* nov. sp.

C'est la première fois que le genre *Solenopora* est signalé dans le Tertiaire français et, en dehors de Saint-Michel, aucun gisement pyrénéen n'en a fourni.

La question se pose de savoir si *S. paleocenica* est une algue en voie de dégénérescence. Quand on a vu les échantillons de Mortagne qui apparaissent en place sous forme d'épais nodules en position de croissance, on est étonné de rencontrer, par hasard, ces petits éventails rabougris et cependant si proches par leur structure interne de *S. jurassica*. On peut attribuer ce fait à deux causes :

1° Les conditions biologiques de la mer thanétienne étaient moins propices à Saint-Michel au développement de la flore : ces Solénopores ne sont accompagnées d'aucun autre végétal. Il n'y a non plus ni Bryozoaires, ni Polypiers, ni Serpules, associations fréquentes à toutes les époques anciennes et actuelles, donnant dans les temps géologiques des formations pararécifales et aujourd'hui des fonds coralligènes;

2° Le genre *Solenopora* est peut-être révolu. En effet, connu depuis le Primaire, il semble avoir eu son développement maximum au Jurassique. Retrouvé au Crétacé inférieur en Provence, il a déjà perdu beaucoup de

son extension et s'y trouve strictement localisé. Dans le Thanétien de Saint-Michel, il est sporadique et en éléments isolés.

Peut-être a-t-il été relayé par le genre *Parachætetes*, plusieurs fois décrit dans le Danien et le Paléocène du C ili, de l'Inde, de l'Irak et de la France (4), etc.

Seules, d'autres découvertes de Solénopores dans le Tertiaire permettront d'en suivre l'évolution et d'affirmer si *Solenopora paleocenica* est bien une terminaison de phylum.

(1) L. DANGEARD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1930, p. 442.
(2) Mme P. LEMOINE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1927, p. 412.
(3) J. PFENDER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1930, p. 149.
(4) G. F. ELLIOTT, *Revue de Micropaléontologie*, 1, 1959, p. 222.

MYCOLOGIE. — *Identification du γ-carotène dans les sporanges de résistance du Champignon* Allomyces macrogynus. Note de MM. **Gilbert Turian** et **Edward Cantino**, présentée par M. Roger Heim.

Une nouvelle méthode de broyage mécanique des sporanges de résistance d'*Allomyces macrogynus* a permis d'en extraire des traces de γ-carotène, identifiées par leur spectre d'absorption.

Le gamétange mâle d'*Allomyces macrogynus* Emers. accumule des quantités visibles et chimiquement identifiables de γ- et β-carotènes ([1]) ainsi que des traces de lycopène, de ζ-carotène et de phytofluène ([2]). Aucune trace de caroténoïde n'avait été décelée dans le mycélium sporophytique porteur de zoosporanges incolores et de sporanges de résistance brun foncé. Toutefois, les observations sur l'apparition spontanée ([3]) ou induite par les ions Cu^{+2} ([4]) d'organes de caractère intermédiaire, avec cytoplasme jaune et épaisse paroi chitineuse, suggéraient une parenté métabolique entre gamétanges mâles et sporanges de résistance. Ces observations étaient corroborées par l'identification du γ-carotène comme produit final résultant d'une déficience oxydative du cycle de Krebs dans les sporanges de résistance du type sauvage ([5]) et dans les thalles oranges d'un mutant ([6]) de l'espèce apparentée, *Blastocladiella emersonii* Cant.

Les considérations précédentes et les nombreux points d'identité morphologique et physiologique observés entre les deux genres de Blastocladiales ([7]) laissaient prévoir la possible identification du carotène dans les sporanges de résistance d'*Allomyces*, cela à condition d'utiliser une technique d'extraction adéquate assurant la rupture de la paroi chitineuse de ces sporanges. C'est ce qui a été réalisé lors de ce travail.

La phase sporophytique d'*Allomyces macrogynus* a été cultivée 20 jours sur milieu d'Emerson (Yp Ss agar de Difco) coulé dans dix plaques de Pétri. Ce long délai de culture assure une bonne maturité des sporanges de résistance et la lyse du mycélium et des éventuels zoosporanges voire gamétanges contaminants. Les nombreux sporanges de résistance ont été collectés à la spatule et mis en suspension acétonique en présence de minuscules billes de verre; 10 mn de broyage de cette suspension dans un broyeur mélangeur ont assuré la rupture de plus de 95 % des sporanges de résistance. Le mélange résultant a été filtré et la solution acétonique jaunâtre enrichie d'eau et agitée avec de l'éther de pétrole renouvelé trois fois. Ce dernier solvant a capté la totalité du pigment jaune. Nous avons renoncé à la purification chromatographique de cette épiphase éthéropétrolique, supposant qu'à l'instar du gamétange mâle, le sporange de résistance devait contenir une forte majorité de γ-carotène. Nous avons donc directement tiré le spectre d'absorption visible de l'épiphase éthéropétrolique avec un

spectrophotomètre « Beckman ». Trois maximums bien marqués à 431, 461 et 491 mμ ont confirmé notre prévision et la présence dans le sporange de résistance d'*Allomyces macrogynus*, à l'instar de celui de *Blastocladiella emersonii*, d'une faible quantité de γ-carotène. Du même coup, la parenté entre le gamétange mâle du gamétophyte et le sporange de résistance du sporophyte d'*Allomyces* s'en est trouvée également confirmée.

(1) R. Emerson et D. L. Fox, *Proc. roy. Soc. London*, (B), 128, 1940, p. 275.
(2) G. Turian et F. T. Haxo, *Botan. Gaz.*, 115, 1954, p. 254.
(3) G. Sörgel, *Z. Bot.*, 31, 1937, p. 401.
(4) G. Turian, *Rev. Cytol. Biol. vég.*, 19, 1958, p. 241.
(5) E. C. Cantino et E. A. Horenstein, *Mycologia*, 48, 1956, p. 777.
(6) E. C. Cantino et M. T. Hyatt, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 688.
(7) E. C. Cantino et G. F. Turian, *Ann. Rev. Microbiol.*, 13, 1959.

(*Institut de Botanique générale de l'Université de Genève, Suisse et Département de Botanique de l'Université d'État du Michigan, East Lansing, U. S. A.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Structure des filaments de chromatine du noyau de l'oosphère chez le* Pinus Laricio *Poir.* (*var.* austriaca). *Étude en microscopie électronique.* Note de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les filaments chromatiques du noyau de l'oosphère mûre, chez le *P. Laricio*, paraissent formés par des membranes orientées dans le sens de la longueur du filament et unies entre elles comme le sont les parois latérales des alvéoles de « nids d'abeilles ».

L'oosphère mûre du *P. Laricio* est une cellule ovoïde, volumineuse, mesurant environ 600 μ de longueur et 300 μ de largeur. Elle contient un noyau, de très grande dimension également, dont le diamètre peut atteindre 100 μ.

Dans ce noyau, des filaments de chromatine très ténus sont dispersés dans un abondant suc nucléaire (*fig.* 1). Ces filaments sont difficiles à

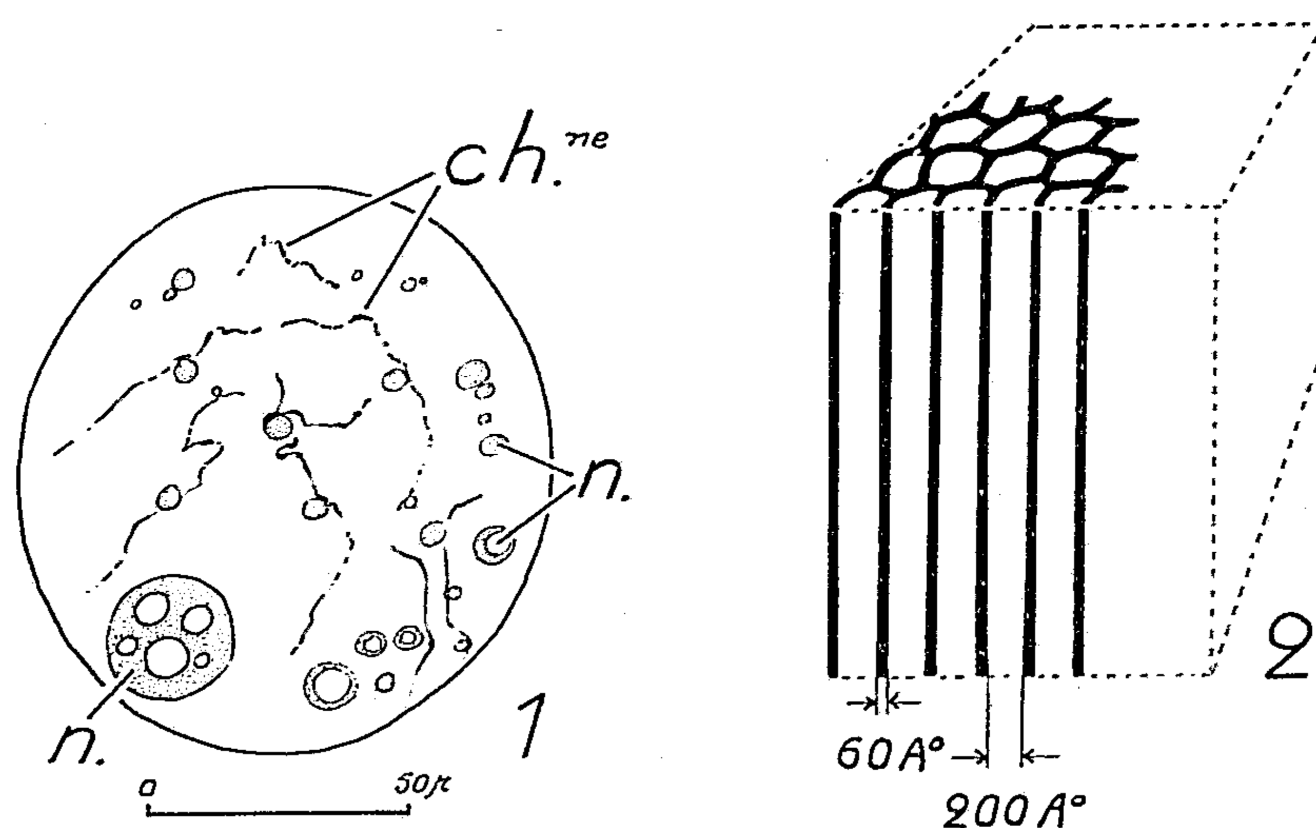
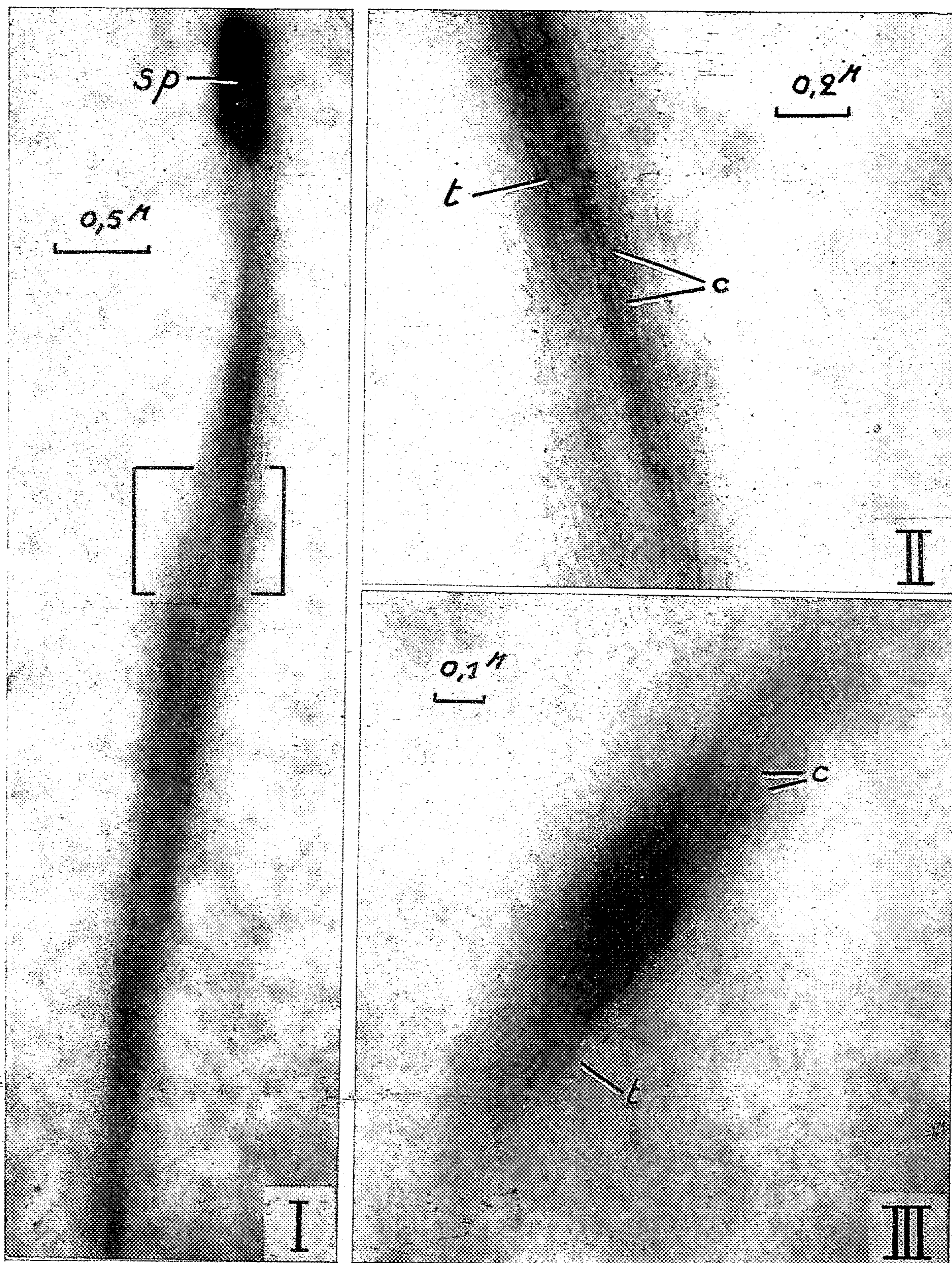
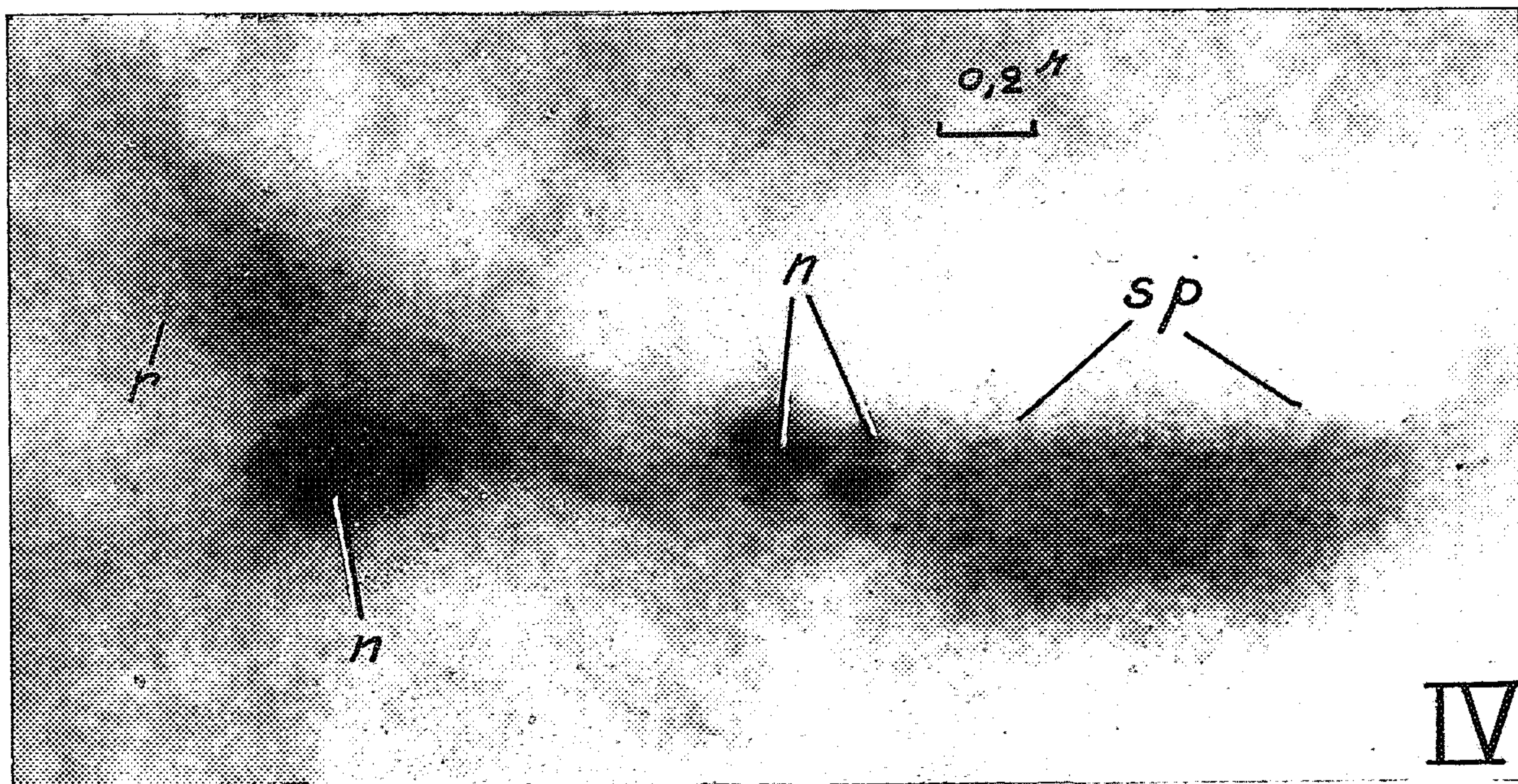


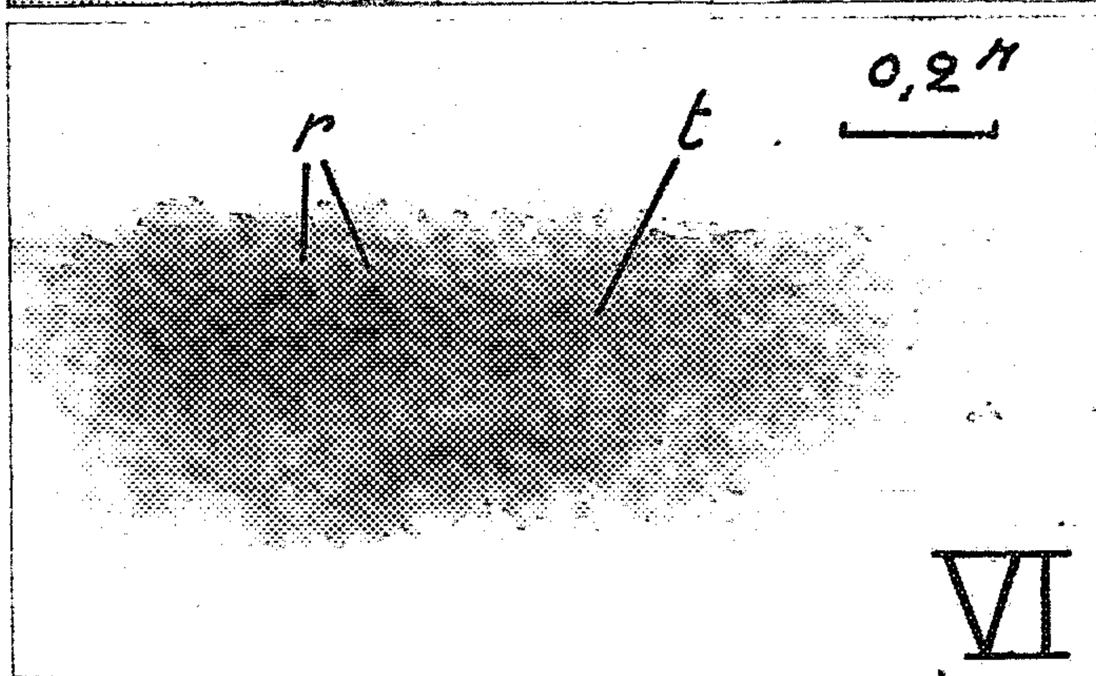
Fig. 1. — Organisation du noyau de l'oosphère mûre du *Pinus Laricio* (*ch*, filaments de chromatine; *n*, nucléoles).
Fig. 2. — Bloc-diagramme représentant, très schématiquement, la structure en « nid d'abeilles » d'un filament chromatique.

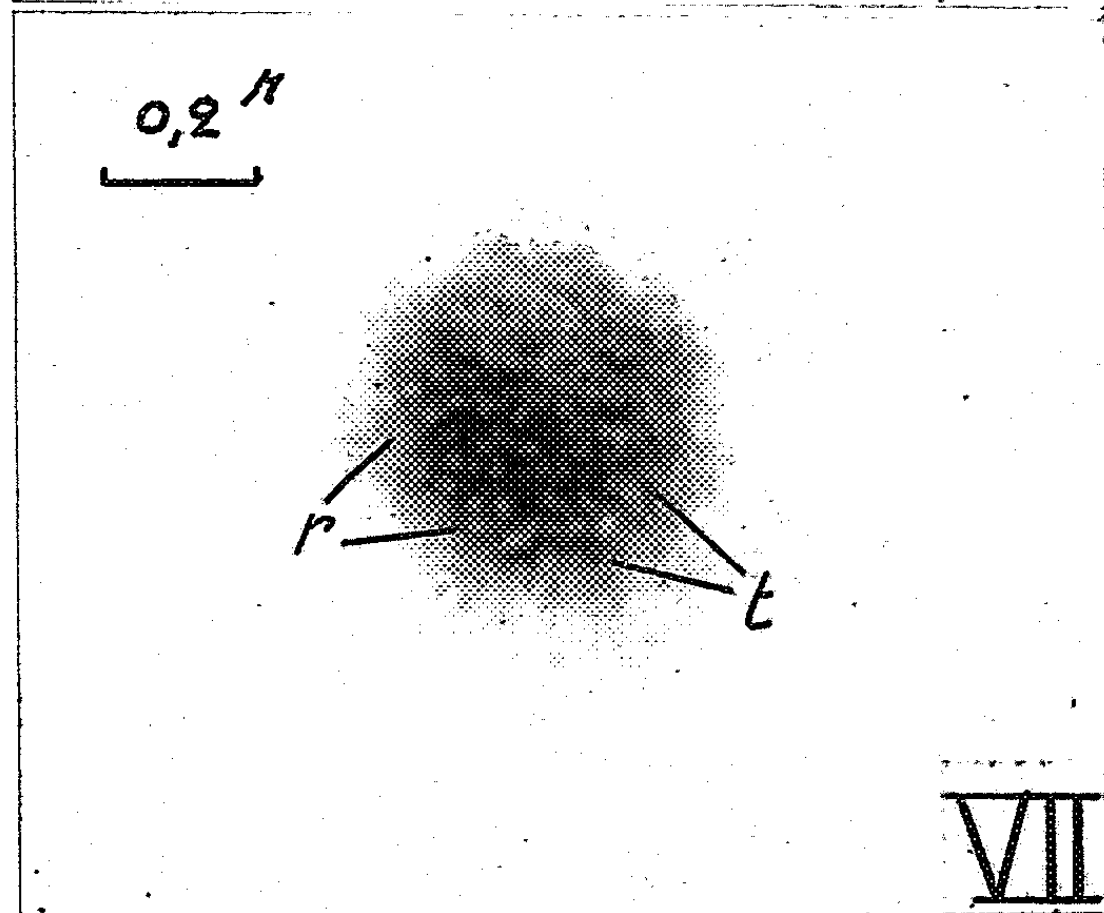
distinguer et certains d'entre eux ont une épaisseur à peine supérieure au pouvoir séparateur du microscope ordinaire. Cependant, en certains endroits, ils montrent des épaississements plus faciles à observer.

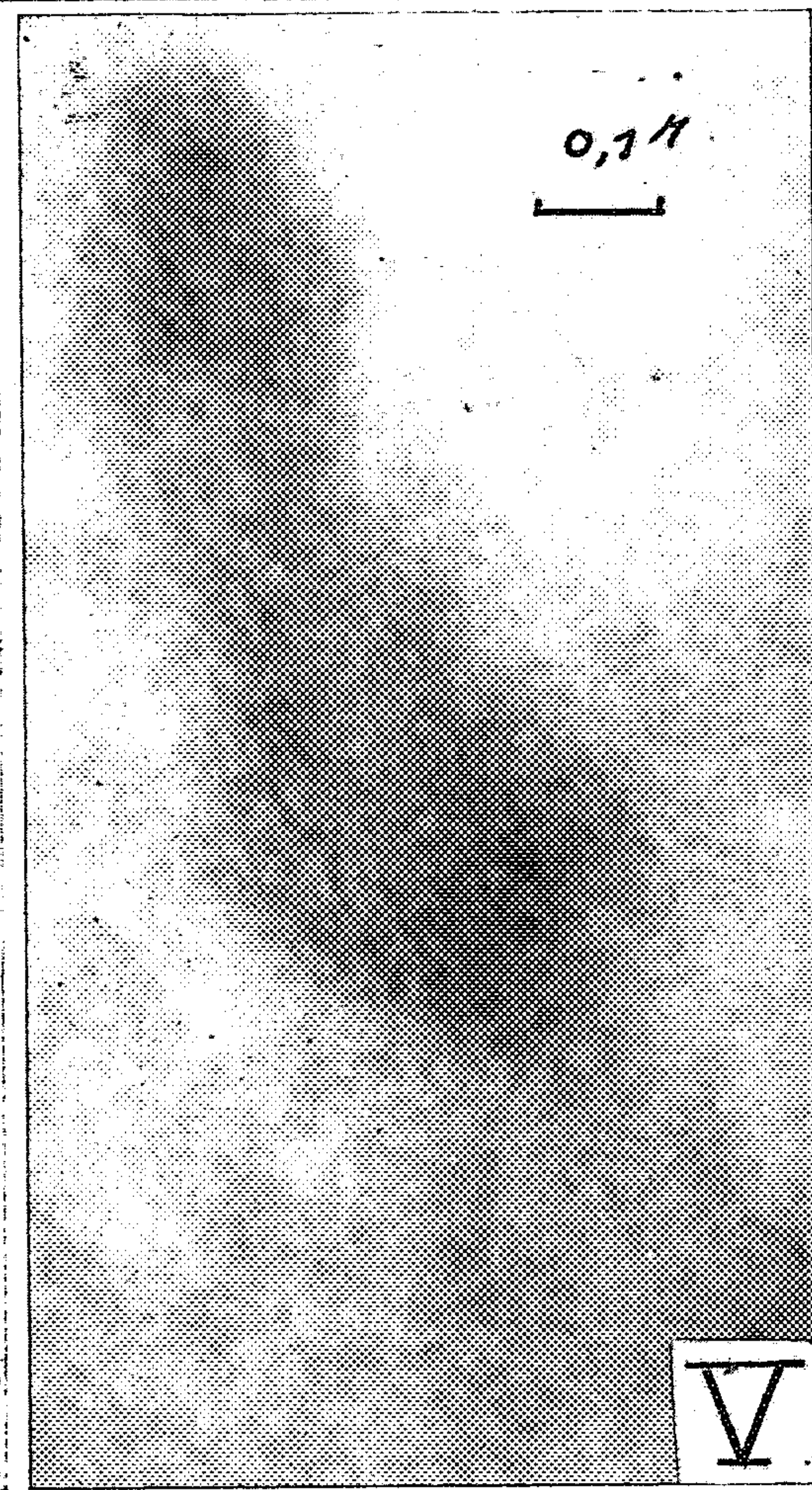
Une organisation de la chromatine identique à celle-ci a été observée par Favre-Duchartre ([1]) dans le noyau de l'oosphère du *Ginkgo biloba*. Pour cet auteur les filaments chromatiques sont des chromosomes très déspiralisés, dont certaines portions, demeurées épaisses, ont subi une déspiralisation moins importante.


sp
0,5 μ
I
t
0,2 μ
c
II
0,1 μ
c
t
III


0,2 μ
n
sp
r
n
IV


r
t
0,2 μ
VI


0,2 μ
r
t
VII


0,1 μ
V

En plus des filaments de chromatine le noyau du *P. Laricio* contient de nombreux nucléoles (il en a été compté une centaine chez le *Pinus pinaster*). Ces nucléoles, de taille très variable, sont fréquemment observés au voisinage des filaments chromatiques, auxquels ils paraissent accolés (*fig.* 1).

Pour leur observation en microscopie électronique, des portions de prothalles femelles, contenant des oosphères, ont été fixées pendant 2 h dans une solution d'acide osmique tamponnée à pH 7, puis incluses dans du méthacrylate de butyle. Les divers constituants du noyau ont été observés, mais seule la structure des chromosomes sera l'objet de la présente Note.

Parmi les coupes de fragments de chromosomes, je distinguerai, dans la description qui suit, les « coupes longitudinales » qui sont assez voisines de la coupe longitudinale théorique d'un filament chromosomique, et les « coupes transversales » qui sont assez proches de la coupe transversale idéale.

Sur les coupes longitudinales, le fait immédiatement remarqué est l'existence, en grand nombre, de très fines lignes sombres pressées les unes contre les autres et orientées dans le sens de la longueur du filament chromatique (*fig.* I, II, III). Ces lignes, dont l'épaisseur est de l'ordre de 60 Å environ, sont parallèles et séparées les unes des autres par des espaces clairs de 200 à 300 Å de large environ.

Un examen plus attentif montre tout d'abord que chacune de ces lignes n'est pas continue tout le long du fragment de chromosome observé. On y distingue en effet une succession d'éléments linéaires de longueur variable, mais tous orientés dans le même sens. Cet examen montre ensuite des travées sombres qui unissent transversalement deux lignes longitudinales

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. I. — Coupe longitudinale d'un fragment, assez long, de filament chromatique (G × 33 500). La région sombre (*sp*) est une partie plus spiralisée que le reste du filament. La partie encadrée est étudiée dans la figure II.

Fig. II. — Portion du filament de la figure I observée à un grandissement plus élevé (G × 63 000) (*t*, travées sombres correspondant à des sections tangentielles de membranes; *c*, contours circulaires ou elliptiques correspondant à des sections transversales d' « alvéoles »).

Fig. III. — Coupe longitudinale d'un fragment de filament chromatique (G × 78 250) (*t*, *c*, *voir* la légende de la figure II).

Fig. IV. — Coupe longitudinale d'un filament (G × 52 500) (*sp*, portion spiralisée; *n*, point d'attache des nucléoles sur le filament de chromatine; *r*, aspect réticulé correspondant à la section transversale du filament).

Fig. V. — Coupe oblique d'un filament (G × 102 500). Observer les parties claires, allongées, des « alvéoles » sectionnés obliquement.

Fig. VI. — Image agrandie (G × 63 500) de la portion spiralisée du filament de la figure IV (*r*, aspect réticulé de la section transversale des membranes; *t*, membranes coupées tangentiellement).

Fig. VII. — Coupe transversale d'un filament chromatique (G × 63 500) (*r*, aspect réticulé de la section transversale des membranes; *t*, membranes coupées tangentiellement).

voisines, ou plusieurs de ces lignes (*fig.* II, III). On peut aussi observer, çà et là, des contours grossièrement circulaires ou elliptiques inscrits entre deux éléments longitudinaux (*fig.* II, III).

Les coupes transversales, c'est-à-dire les coupes obliques plus ou moins proches de la section transversale théorique, ne fournissent pas des images aussi nettes que celles données par les coupes longitudinales. On peut cependant y distinguer un réseau de lignes denses aux électrons, d'une épaisseur de 60 Å environ, enserrant des espaces à contenu clair (*fig.* VII). La largeur des mailles de ce réseau est du même ordre de grandeur que celui des espaces séparant les lignes sombres dans les coupes longitudinales.

Cet aspect réticulé s'observe également dans certaines portions des coupes longitudinales, qui s'opposent au reste du filament par leur plus grande épaisseur et qui sont des régions peu déspiralisées (*fig.* IV, VI).

Interprétation. — Les lignes sombres et parallèles, qui donnent, dans les coupes longitudinales, une apparence fibreuse aux chromosomes, ne correspondent pas à des fibrilles bien individualisées, mais à des sections de membranes séparant des espaces clairs.

Ces membranes, orientées dans le sens de la longueur du chromosome, sont unies entre elles comme le sont les parois latérales des alvéoles d'un « nid d'abeilles ». La partie claire, transparente aux électrons, de chaque alvéole, mesure de 200 à 300 Å de largeur; les membranes qui limitent ces alvéoles ont une épaisseur de l'ordre de 60 Å environ (*fig.* 2).

Cette disposition explique les tracés réticulés décrits dans les coupes transversales de filaments chromatiques ainsi que les contours grossièrement circulaires ou ovoïdes qui unissent, en certains points, les éléments linéaires des coupes longitudinales.

L'interprétation schématique qui vient d'être présentée est à rapprocher de celle donnée par Rudzinska et Porter ([2]), qui décrivent aussi une structure en « nid d'abeilles » dans les masses chromatiques du macronucleus de *Tokophrya infusionum.* Cependant les dimensions des éléments diffèrent sensiblement dans les deux interprétations. En particulier l'épaisseur des membranes qui limitent les alvéoles est environ deux fois plus grande dans le matériel étudié par Rudzinska et Porter que dans celui qui est présenté dans cette Note.

([1]) M. FAVRE-DUCHARTRE, *Rev. cytol. biol. végét.*, 17, 1956, p. 1.

([2]) M. A. RUDZINSKA et K. R. PORTER, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 1, 1955, p. 421.

(Laboratoires de Botanique de la Sorbonne et de l'École Normale Supérieure, Paris.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Note préliminaire sur la différenciation des tissus conducteurs dans les racines d'*Helianthus annuus. Note de M. **Herman De Vos**, présentée par M. Roger Heim.

L'explication de l'origine ontogénétique de la disposition des tissus vasculaires dans les racines primaires a eu recours à deux hypothèses contradictoires. La plus ancienne, s'inspirant de la continuité vasculaire des cotylédons à la pointe des racines, postule une induction homœogénétique : un tissu serait produit par son semblable (ainsi le xylème mûr induirait le développement du xylème qui le prolonge dans la partie encore méristématique). Une hypothèse plus récente suppose une induction autonome de ces différenciations par une disposition d'inducteurs dans la pointe même : la pointe isolée par transsection et n'offrant aucune différenciation, produirait finalement la disposition spécifique des tissus, sans intervention des tissus mûrs.

Le travail de Jost ([1]) sur la différenciation vasculaire dans des pointes régénérées de racines de *Zea mays* ne contient aucune démonstration supportant sa thèse d'une induction homœogénétique du xylème. En effet, ses résultats peuvent tous s'expliquer par la thèse opposée. Néanmoins, toute la littérature analysée ([2]) concernant la formation de ponts vasculaires autour de blessures suggère fortement l'induction homœogénétique des nouveaux tissus vasculaires.

Suivant Jacobs, la plus forte différenciation du xylème dans la base de la tige serait en corrélation avec la capacité de transport d'auxine, qui est surtout basipète. Si une corrélation semblable s'appliquait aux racines, elle supporterait également la thèse de Jost.

Le travail de Torrey ([3]) ne contient aucune démonstration d'un changement du type de la disposition des faisceaux dans des pointes de racines de Pois sectionnées et cultivées *in vitro* : toutes les coupes transversales examinées par cet auteur montrent un phloème à disposition diarche ou triarche inchangée.

Le protophloème le plus jeune se distingue très facilement au microscope polarisant à ses parois fortement biréfringentes, bien avant que la moindre autre caractéristique cytologique ne fasse son apparition. Contrairement à l'affirmation de Bünning ([4]), la première cellule protophloémienne d'un faisceau radiculaire en différenciation n'est pas nécessairement adjacente à une paroi radiale du péricycle.

L'observation de coupes transversales de racines d'*Helianthus annuus* à pointes incisées longitudinalement montre que le phloème en différenciation induit de la croissance et des divisions cellulaires dans les cellules voisines. Les deux phénomènes sont dirigés nettement vers les cellules phloémiennes

et reconnus : *a.* aux divisions périclines dans le proendoderme voisin des pôles de protophloème; *b.* aux divisions de cellules du péricycle voisines du protophloème; *c.* à la forme très aplatie des cellules dans le cylindre central méristématique, ressemblant à un cambium disposé intérieurement autour du phloème.

La croissance et les divisions cellulaires empêchent le développement du xylème. Ceci explique comment le protoxylème, quoique mûr avant le métaxylème, commence sa différenciation plus tard que ce dernier. Ceci explique aussi pourquoi le xylème se développe toujours à mi-chemin entre les groupes de phloème des racines. Les divisions cellulaires induites autour des pôles de phloème font croître la circonférence du cylindre central et la distance entre les pôles de phloème voisins. Si une distance minimale n'est pas atteinte à temps, le protoxylème n'apparaîtra plus entre deux pôles de phloème trop rapprochés. On commet donc une erreur en considérant la disposition du xylème, tissu le plus apparent, comme la disposition originale du tissu vasculaire. Il résulte de ce qui précède que seule la disposition du phloème est originale.

Les blessures, comme le phloème en différenciation, induisent également la croissance et les divisions cellulaires dans leur voisinage; le développement du xylème y est donc empêché pour un certain temps. Cette constatation fournit une explication suffisante et plus simple de certains résultats expérimentaux de Torrey. En morphologie expérimentale, on devrait davantage tenir compte de l'influence des blessures apportées sur le cours des processus histogénétiques étudiés.

Dans nos propres expériences, nous avons vu que dans chaque moitié de pointe ne se maintenait pas nécessairement une moitié des faisceaux de phloème. Leur nombre peut augmenter par dédoublement d'un faisceau qui apparaîtra sous la forme d'un Y renversé très allongé, le pôle phloémien donnant donc deux pôles bien distincts. Cette modification de la disposition du phloème semble dépendre de l'augmentation du nombre de cellules dans le péricycle méristématique, plutôt que de l'augmentation du diamètre du cylindre central. Quand le nombre de cellules du péricycle augmente, les deux pôles de phloème conservés dans un demi-cylindre central se dédoublent l'un après l'autre au cours de la régénération : ainsi se forment des pôles doubles dont les deux éléments se séparent rapidement.

Ces phénomènes semblent se comprendre le mieux en fonction de la théorie de diffusion et réaction de Turing ([5]). Jablonski et Skoog ([6]) ont découvert dans du tissu vasculaire un facteur favorisant les divisions cellulaires. En supposant que ce facteur provient en réalité du phloème dont il diffuserait en disparaissant lentement dans des réactions chimiques, et que sa concentration en tout point dépendrait donc des dimensions des cellules et de leur nombre, des zones grandissantes à concentration maxi-

male doivent précisément, selon la démonstration mathématique de Turing, se dédoubler et donner finalement un nombre double de zones semblables équidistantes.

(1) JOST, *Z. Bot.*, 25, 1931, p. 481-522.
(2) ESCHRICH, *Planta*, 43, 1953, p. 37-74; FREUNDLICH, *Jahrb. f. wiss. Bot.*, 46, 1909, p. 137-206; JOST, *Z. Bot.*, 38, 1942, p. 161-215; SINNOTT et BLOCH, *Amer. J. Bot.*, 32, 1945, p. 151-156; JACOBS, *Amer. J. Bot.*, 39, 1952, p. 301-309; *Amer. Natur.*, 88, 1954, p. 327-337; *Amer. Natur.*, 90, 1956, p. 163-169.
(3) TORREY, *Amer. J. Bot.*, 42, 1955, p. 183-198.
(4) BÜNNING, *Planta*, 39, 1951, p. 126-153; *Z. Bot.*, 40, 1952, p. 385-406.
(5) TURING, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 237 B, 1952, p. 37-72.
(6) JABLONSKI et SKOOG, *Physiologia Plantarum*, 7, 1954, p. 16-24.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'évolution des différentes formes d'azote au cours de la fermentation des moûts de raisins provenant de cépages d'Alsace.* Note de M. **Henri Weiss**, M[lle] **Amédée Rousset** et M. **Robert Bonnet**, présentée par M. Roger Heim.

Si la composition en matières azotées des vins de Bordeaux et l'évolution de leurs moûts au cours de la fermentation ont été étudiées (1), (2), celles des vins d'Alsace ne le sont pas. Nous avons cherché, à partir des moûts des principaux cépages d'Alsace (Gewürztraminer, Traminer, Riesling, Sylvaner) quelle était l'évolution des différentes formes azotées : azote total, azote protéique et azote soluble, azote aminé, azote ammoniacal, au cours des cinq premiers mois de vinification.

L'azote total a été déterminé par la microméthode de Kjeldahl, l'azote aminé par celle de Sörensen, l'azote ammoniacal par celle de Yovanowitch, l'azote soluble et l'azote protéique par la méthode de Voit.

1. *Azote total.* — Les teneurs en matières azotées totales des moûts des différents cépages d'Alsace varient suivant l'année de la récolte. Les teneurs sont d'autant plus élevées que l'année est plus humide; elles peuvent aller du simple au double (azote total du Sylvaner Bubenbach : 600 mg/l en 1958, 1080 mg/l en 1954). Cette constatation peut d'ailleurs être rapprochée des résultats expérimentaux de Peynaud (2) qui donne une teneur moyenne en azote total de 185 mg/l pour des vins blancs de Bordeaux, et de Reichard (3) qui trouve une moyenne de 700 mg/l dans les vins allemands.

Si la teneur en azote total varie d'une année à l'autre, elle présente également des écarts importants dans un même cépage pour une même année suivant le lieu de production (Sylvaner Pfœller, 1954 : 880 mg/l, Sylvaner Berg : 1130 mg/l). Cependant, nous notons que les moûts Gewürztraminer et Traminer (950 mg/l en azote total) sont plus riches en matières azotées totales que les moûts Riesling et Sylvaner (705 mg/l).

Au cours de la fermentation, le taux des matières azotées totales diminue par suite de leur consommation par les Levures; mais leur utilisation est plus ou moins importante sans qu'il y ait relation avec le cépage. La destruction est très rapide; elle atteint, en général, 40 à 50 % d'azote total après un mois de fermentation; elle est alors pratiquement terminée. Cependant, il y a des exceptions; un cépage Riesling Brandluft 1954 a particulièrement retenu notre attention. Après un mois de fermentation, 15 % des matières azotées totales sont détruites; puis au cours des quatre mois suivants, non seulement la consommation d'azote total est arrêtée, mais il y a une synthèse telle que la teneur en azote total redevient égale à ce qu'elle était dans le moût frais (740 mg/l). Ce cépage a d'ailleurs un

comportement particulier dans l'évolution des sucres et la fermentation alcoolique.

Après quatre à cinq mois de vinification, il est pratiquement impossible de classer les vins d'après le cépage; cependant, ce sont les Gewürztraminer qui apparaissent les plus riches en matières azotées totales.

2. *Azote ammoniacal.* — Les composés ammoniacaux représentent 3 à 12 % des matières azotées totales, dans les moûts; ils disparaissent dès les premières heures de la fermentation. Après un à deux mois, ils ne sont qu'à l'état de traces; puis ils réapparaissent dans le milieu atteignant, vers le 5e mois, les teneurs les plus élevées dans les Gewürztraminer et Traminer (NNH_3 : 8 à 23 mg/l; 1,7 à 5 % d'azote total).

3. *Azote soluble et azote protéique.* — Dans les moûts de tous les cépages, la plus grande partie d'azote total est sous la forme soluble définie par la méthode de Voit. Les résultats expérimentaux permettent de répartir les moûts des cépages d'Alsace en deux classes; les Traminer et Riesling ont, en moyenne, 94 % d'azote total sous forme soluble, les Gewürztraminer et Sylvaner 89 %.

Au cours de la fermentation, les deux formes azotées, soluble et protéique sont constamment remaniées; dégradation et synthèse protéique se succèdent; les matières azotées ne demeurent pas amorphes. Cependant, après quatre à cinq mois, tous les cépages présentent des proportions en azote soluble identiques (en moyenne 97% d'azote total). Le fait caractéristique, c'est la « vie » des substances azotées au cours de la vinification.

4. *Azote aminé.* — Nous retrouvons les variations pondérales importantes observées pour toutes les formes d'azote étudiées, dans un même cépage. L'azote aminé est évidemment consommé par les Levures au cours de la fermentation et l'est sélectivement. En effet, si nous calculons, par rapport à leurs taux initiaux, les pourcentages d'azote total et d'azote aminé utilisés après un mois de fermentation, nous voyons que l'azote aminé a disparu du milieu dans une plus forte proportion que l'azote total. Quelques valeurs expérimentales illustrent clairement :

Cépages.	% azote total consommé.	% azote aminé consommé.
Gewürtztraminer Rosheim	37	50
Gewürtztraminer Hagel	15	25
Riesling Rosheim	50	70
Riesling Brandluft	15	31
Sylvaner Bubenbach	35	50
Sylvaner Berg	55	65

Après cette utilisation massive pendant les premières semaines de la fermentation, l'azote aminé se maintient ou augmente très légèrement dans le milieu. Après cinq mois de vinification, l'azote aminé représente 34 à 43 % d'azote total contre 41 à 54 % dans les moûts; les variations sont

telles à l'intérieur d'un même cépage qu'il n'est pas possible de faire une classification des différents cépages.

Si des fluctuations importantes empêchent pratiquement toute classification des cépages d'Alsace d'après leur teneur en les différentes formes d'azote, il n'en demeure pas moins que ces formes d'azote ne restent pas inertes au cours de la fermentation. Et cette « vie » nous permet d'entrevoir l'importance, non seulement de la quantité, mais de la qualité des formes azotées solubles.

(1) J. Ribéreau-Gayon et E. Peynaud, *Analyse et contrôle des vins*, Béranger, Paris, 1951.

(2) E. Reynaud, *Ann. Falsif. Fraudes*, 32, 1939, p. 228.

(3) Reichard, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, p. 33.

PHYTOCHIMIE. — *Sur quelques nouveaux alcools triterpéniques isolés du* Jacquinia armillaris *Jacq.* Note de M. **Marie-Robert de Maheas**, présentée par M. Roger Heim.

Quatre génines triterpéniques, respectivement mono, di et tri-hydroxylées, sont isolées des tiges et des racines de *Jacquinia armillaris*.

Le *Jacquinia armillaris* Jacq. est un arbre, de la famille des Myrsinacées, qui croît dans une région limitée à l'Équateur, aux Antilles et au Pérou. Sa composition chimique ne semble pas encore avoir été étudiée. Les indigènes de l'Amérique équatoriale utilisent sa racine pulvérisée, comme poison de pêche; l'extrait aqueux de son bois et de son écorce mousse abondamment. Ces deux faits nous ont amené à penser que ce végétal pouvait être riche en saponosides. Effectivement, l'écorce et la partie ligneuse des racines et des tiges en contiennent des quantités appréciables; la précipitation par l'acétone d'un extrait méthanolique correspondant à 300 g de bois sec a fourni 20 g de saponines.

Les extraits alcooliques donnent les réactions de Noller modifiée [1], de Libermann et de Salkowski, suggérant ainsi la présence, non de stérols, mais de triterpènes, substances dont nous avons entrepris l'étude.

L'écorce et le bois, des racines et des tiges séchées et pulvérisées, sont extraits par le méthanol. L'extrait méthanolique, évaporé jusqu'à consistance pâteuse, est trituré avec de la Célite (terre d'infusoires) [2] et séché à l'étuve à 40°. Il est ensuite pulvérisé et traité sur Soxhlet, successivement par l'éther, le chloroforme, l'acétone et le méthanol. Ce dernier solvant élue la totalité des saponines. Ces dernières, en milieu hydrométhanolique, sont hydrolysées par l'acide chlorhydrique 3N, à chaud. La solution refroidie largement additionnée d'eau, est extraite par l'éther. Les extraits éthérés, réunis, lavés à la soude à 10 %, puis à l'eau jusqu'à neutralité, sont amenés à sec. Le résidu, représentant environ 2 % du bois sec, est redissous dans le benzène et chromatographié sur vingt fois son poids d'alumine désactivée [3]. Le premier éluant, le benzène pur, sort successivement trois substances : une résine jaunâtre, négative au Noller; une génine cristallisable, réagissant en rose au Noller, la génine A; une deuxième génine cristallisable, réagissant en mauve au Noller, la génine B; le deuxième éluant, benzène-éther (9/1), donne une troisième génine cristallisable, la génine C; enfin, le lavage de la colonne par le méthanol fournit la quatrième, la génine D.

L'ensemble des substances éluées de cette colonne représente environ 1 %, en poids, du matériel végétal sec, rendement abaissé à 0,5 %, après purification ultérieure, soit respectivement pour chacun des corps : résine non

cristallisée, 1,2 ‰; génine A, 1,0 ‰; génine B, 0,1 ‰; génine C, 1,6 ‰; génine D, 1,0 ‰.

Nous avons entrepris l'étude et la caractérisation des quatre triterpènes.

1° *Génine A.* — Elle cristallise dans l'éthanol en aiguilles courtes, F 170°, $[\alpha]_D$ 22° + 75,8° (*c*, 1,170, chloroforme), Rf 0,45; l'analyse correspond à la formule brute $C_{30}H_{50}O$ (calculé %, C 84,44; H 11,81; trouvé %, C 84,22; H 11,37).

L'acétylation pyridinée donne un acétate cristallisé de l'éthanol, F 171-175°, dont les résultats analytiques semblent conduire à une formule en $[C_{30}H_{49}]$ $(OCOCH_3)$ (calculé %, C 81,99; H 11,18; trouvé %, C 81,40; H 10,63).

2° *Génine B.* — L'étude de cette génine présente dans le mélange triterpénique en proportions beaucoup plus faibles, n'a pu encore être approfondie. F 216-220°, $[\alpha]_D^{24°}$ + 34° (*c*, 1,00, chloroforme), Rf 0,58; l'analyse correspond à une formule en $C_{30}H_{50}O_2$ (calculé %, C 81,38; H 11,38; trouvé %, C 81,33; H 11,17).

L'acétylation pyridinée fournit un acétate cristallisant dans le méthanol.

3° *Génine C.* — Elle cristallise dans l'éthanol aqueux en aiguilles fines, solubles dans la plupart des solvants organiques, F 225-228° (après formation de longues aiguilles entre 180 et 200°). $[\alpha]_D^{25}$ + 42°,6 (*c*, 0,950, chloroforme), Rf 0,62; l'analyse correspond à la formule brute $C_{30}H_{50}O_3$ (calculé %, C 78,54; H 10,98; trouvé %, C 78,56 et 78,48; H 10,84 et 10,79).

L'acétylation pyridinée fournit un diacétate cristallisant dans le méthanol en aiguilles, F 206-208°, $[\alpha]_D^{20}$ + 23° (*c*, 1,050, chloroforme); l'analyse correspond à une formule en $[C_{30}H_{48}O]$ $(OCOCH_3)_2$ (calculé %, C 75,23; H 10,03; trouvé %, C 75,10; H 10,08); indice d'acétyle trouvé 16,29, calculé 15,48.

L'obtention d'un diacétate et l'examen de son spectre infrarouge, dans lequel subsiste encore une bande hydroxyle à 3 580 cm^{-1}, nous font penser que le troisième hydroxyle est tertiaire, hypothèse qui est en cours de vérification.

Les constantes physiques de ce triol et de son acétate ne correspondent pas à celles des isomères déjà décrits.

4° *Génine D.* — Elle cristallise dans l'éthanol en aiguilles courtes, solubles dans la pyridine, insolubles dans la plupart des autres solvants organiques. F 293-295°, $[\alpha]_D^{20}$ + 11° (*c*, 0,525, éthanol), —16°,9 (*c*, 1,210, pyridine), Rf 0,67; l'analyse correspond à la formule brute $C_{30}H_{50-48}O_4$ ($C_{30}H_{48}O_4$. calculé %, C 76,22; H 10,24; trouvé %, C 76,06 et 76,15; H 10,03 et 9,87), L'acétylation pyridinée fournit un triacétate cristallisant en plaquettes incolores dans l'alcool aqueux, F 210-213°, $[\alpha]_D^{20}$ — 38 ± 2° (*c*, 1,00, chloroforme); l'analyse correspond à une formule en $[C_{30}H_{45}O]$ $(OCOCH_3)_3$ (calculé %, C 72,21; H 9,09; trouvé %, C 71,99 et 72,24; H 8,85 et 8,97);

indice d'acétyle trouvé 19,47, calculé 20,94; P. M. selon Beckmann, 660, 693, théorique 642.

L'acétate, saponifié par la potasse méthanolique à 5 %, régénère la génine D.

Le traitement de la génine par la 2.4-dinitrophénylhydrazine fournit l'hydrazone en aiguilles fines orangées, F 255-256°, analyse : $C_{36}H_{54}O_7N_4$, calculé %, C 66,03; H 8,31; N 8,56; trouvé %, C 65,86; H 8,30; N 8,63.

L'examen du spectre infrarouge de la génine montre l'existence de bandes à 3 400 et 1680 cm^{-1}, caractéristiques des groupements hydroxyle et carbonyle, confirmant ainsi la nature des quatre fonctions oxygénées, déjà indiquées par le triacétate et par l'hydrazone.

L'hydrogénation de la génine par l'hydrure de lithium-aluminium fournit un tétrol cristallisé dans la pyridine, F 281-282°, F (mélangé) 276-278° dont l'acétylation aboutit à un tétracétate, F 206-208°, F (mélangé) 184-195°. L'examen analytique et spectrographique de ces substances est en cours. Nous avons d'abord pensé que le tétrol, ainsi obtenu, était identique au barringtogénol (4) dont le point de fusion est assez proche de celui de notre corps, mais les deux tétracétates différant considérablement, nous avons donc dû abandonner cette hypothèse.

La séparation et la purification sont suivies grâce à une technique de chromatographie sur papier, technique que nous avons mise au point et qui fera l'objet d'une publication ultérieure (5).

De ces premiers résultats, il ressort que, au moins pour deux d'entre eux, ces triterpènes n'ont pas encore été décrits. La génine D diffère nettement de la gratiogénine (6), seul triol possédant une fonction carbonyle; nous avons vu que le tétrol obtenu par hydrogénation ne pouvait être identifié au barringtogénol; il ne peut l'être davantage à la chichipigénine (7), au soyasapogénol A (8) et au folientétraol (9). De même, la génine C diffère des quelques triols actuellement décrits, dont aucun ne contient d'hydroxyle tertiaire ou inerte : primula-génine A, soyasapogénol B, Longispinogénine et, tout dernièrement, folientriol.

Nous proposons le nom générique d'armillarigénine pour les alcools triterpéniques isolés de *Jacquina armillaris* Jacq.

(1) J. J. SCHEIDEGGER et E. CHARBULIEZ, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 5471.
(2) A. RESPLANDY, *Thèse Science*, Paris, 1957.
(3) C. DJERASSI et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5940.
(4) R. MANTARAMAN et K. S. M. PILLAI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, p. 4369.
(5) M. R. DE MAHÉAS, *Thèse d'Université* (en préparation).
(6) R. TSCHESCHE et A. HEESCH, *Ber. dtsch. Chem. Gesell.*, 85, 1952, p. 1067.
(7) C. DJERASSI et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4468.
(8) TSUDA et KITAGAWWA, *Ber. dtsch. Chem. Gesell.*, 71, 1938, p. 790.
(9) VON F. G. FISCHER et N. SEILER, *Ann. Chem.*, 626, 1959, p. 185.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés du Muséum National d'Histoire naturelle.*)

PÉDOLOGIE. — *Note sur les phénomènes de toxicité de certains humus à l'égard des plantules de Sapin* (Abies alba *Mill.*) *dans les Vosges.* Note de M. **Louis Rousseau**, présentée par M. Philibert Guinier.

Dans les forêts des Vosges, les humus du type « Mull », favorables à une croissance active du Sapin, exercent une action toxique sur les plantules. La toxicité est due à l'accumulation, par voie biologique, de manganèse échangeable.

Les observations de Duchaufour [2] et [3] ont montré la relation entre les types d'humus forestiers et la régénération naturelle du Sapin dans les Vosges : sur les humus biologiquement actifs du type « Mull acide », qui assurent pourtant au sol une fertilité élevée pour la croissance des arbres adultes, on ne trouve pratiquement aucun semis, alors que ceux-ci abondent sur les humus à décomposition lente, comme les « Moder » et les « Mor ». L'examen du phénomène a laissé apparaître le rôle capital du tapis de mousses qui, protégeant les Moder et les Mor contre une évaporation trop intense de l'eau, maintient l'humidité nécessaire au développement des plantules; les Mull, au contraire, sont souvent dénudés ou recouverts d'une végétation herbacée qui assèche la zone prospectée par les racines des sapineaux.

Au cours de recherches effectuées au laboratoire de pédologie de l'École Nationale des Eaux et Forêts, nous avons pu mettre en évidence le fait que les Mull des Vosges, déjà très perméables en raison de leur structure grossière, perdaient, par dessiccation et modification de l'état des colloïdes, la faculté d'absorber les précipitations estivales, qui s'infiltrent alors jusqu'à quatre fois plus vite qu'au printemps. Les colloïdes retrouveraient lentement leur capacité d'absorption, probablement durant l'automne ou l'hiver.

Mais les plantules de Sapin qui subsistent sur les Mull présentent en outre des caractères particuliers : atrophie et nécrose du système radiculaire. Ces symptômes semblaient indiquer qu'il s'agissait d'un phénomène d'intoxication et il était logique de penser à l'action d'une substance antiphytotique.

Au laboratoire, des cultures de sapineaux dans les différents humus, arrosées au moyen d'extraits aqueux de ces mêmes humus, n'ont pas manifesté l'action toxique des Mull tant que l'humidité du milieu restait élevée; ce n'est qu'en desséchant les cultures que sont apparus les symptômes de nécrose déjà relevés sur le terrain. Il fallait donc écarter l'hypothèse d'une intoxication par des substances antiphytotiques solubles, dont la concentration aurait été augmentée par les arrosages.

Une étude chimique complète des différents sols a révélé la présence, dans les humus nuisibles aux semis, de teneurs très élevées en manganèse,

plus particulièrement sous des formes bivalentes assimilables, et cela même sur roches mères pauvres en cet élément. La remontée se fait par les arbres adultes, dont le feuillage accumule le manganèse puisé en profondeur par les racines.

Si l'on exprime la teneur en manganèse des différents humus en pourcent du poids, on note déjà une quantité de manganèse beaucoup plus élevée dans les Mull que dans les Moder. Cette différence s'accentue encore, si l'on tient compte du fait que les Moder présentent une densité apparente quatre à cinq fois plus faible que les Mull : or les racines des plantules occupent un volume déterminé d'humus. Pour cette raison, la teneur en manganèse échangeable a été exprimée en milliéquivalents pour 100 ml.

Manganèse échangeable (en m. équiv. pour 100 ml).

	Mull.	Moder.
Horizon de surface..................	0,14-1,60	Traces-0,06
Roche mère........................	0,01-0,13	Traces-0,01

Cette accumulation beaucoup plus considérable dans les Mull doit être attribuée à la forte activité biologique de ces humus qui minéralise rapidement la litière, et à la dessiccation saisonnière qui entraîne une augmentation des formes réduites assimilables du manganèse aux dépens des oxydes supérieurs hydratés [Boken ([1])].

Des cultures en milieu artificiel ont vérifié l'action de doses croissantes de manganèse, l'ion Mn^{++} devenant toxique pour les plantules de Sapin à partir d'une concentration de 5.10^{-6}. La mortalité est progressive aux faibles concentrations et brutale au-dessus de 50.10^{-6} : elle se traduit par une nécrose de la radicule; la mortalité est accélérée par des teneurs moins élevées en humidité du milieu de culture.

On peut donc conclure que la mortalité des semis de Sapin, dans les stations à Mull dans les Vosges, est due à la concentration dans l'humus, par voie biologique, de manganèse échangeable dont l'action toxique est considérablement aggravée en période de sécheresse.

(1) E. Boken, *Plant and Soil*, 4, 1952, p. 154.

(2) Ph. Duchaufour, *Revue forestière française*, 9-10, 1955, p. 675-685.

(3) Ph. Duchaufour, *Union intern. des Inst. Rech. Forest.*, 12e Congrès, Section 21, Oxford, 1956, 6 pages.

(*Laboratoire de Pédologie,*
École Nationale des Eaux et Forêts, Nancy.)

7

MICROBIOLOGIE DES SOLS. — *Sur la libération biologique dans les sols de phosphates solubles à partir de composés phosphorés insolubles.* Note de M. **Richard Moreau**, présentée par M. Philibert Guinier.

On a montré la présence de germes solubilisateurs ou libérateurs de phosphates utilisables dans trois sols forestiers pauvres. La plupart des germes sont moyennement actifs. Quelques souches cependant possèdent un pouvoir de libération élevé dû, soit à une enzyme, soit au CO_2 dégagé, soit à des acides organiques produits du métabolisme des germes.

On sait depuis longtemps que les microorganismes prennent une part importante dans la transformation des composés organiques phosphorés ou des phosphates minéraux insolubles du sol, accompagnée de la libération de phosphates minéraux solubles.

Étudiant avec R. Schaeffer la forêt de Fédry, dans la Haute-Saône, nous nous sommes préoccupés de connaître l'existence et l'éventuelle importance de ces organismes. Une étude complète de la forêt vient d'être publiée (1). Nous ne donnerons de détails que sur l'isolement et l'étude des germes en cause. L'analyse microbiologique n'a été faite que sur l'horizon superficiel des trois sols soumis à notre étude. L'analyse chimique a montré que cet horizon, comme d'ailleurs ceux de profondeur, ne contient que très peu de phosphore assimilable, comme aussi de calcium. Microbiologiquement, les sols sont pauvres; ils ne contiennent pas d'*Azotobacter*.

L'étude des germes mobilisateurs de phosphates a été menée suivant trois techniques différentes :

1° Par ensemencement d'une dilution de terre (10^{-4}) dans un milieu au phosphate tricalcique [Pikowska (2)];

2° Après étude de la flore totale sur extrait de terre gélosé, nous avons isolé et éprouvé les germes selon Golebiowska (3) (technique dérivée de celle de Lockhead), sur deux milieux liquides contenant chacun l'équivalent de 400 mg de P_2O_5 pour 100 ml, l'un au glycérophosphate de sodium, l'autre au phosphate tricalcique. Les lectures étaient faites après cinq jours. Pour cela, on centrifuge la culture, si nécessaire, et l'on prélève 1 ml de surnageant; on fait bouillir 15 mn au bain-marie et l'on ajoute un réactif caractéristique des phosphates, réactif au molybdate, sulfite et hydroquinone. Nous n'avons pas conservé l'emploi du réactif molybdique ou du chlorure ferrique;

3° Nous avons ensuite cultivé les souches les plus actives sur les deux milieux de Golebiowska et dosé les phosphates libérés. On prélève 1 ml de surnageant après centrifugation et l'on amène à 6 ml. Le mélange est plongé dans l'eau bouillante pendant 15 mn afin de ramener tous les phosphates à l'état d'orthophosphates. Le dosage est celui de Machebœuf et Delsal (4) à l'aide du réactif au molybdate, au sulfite et à l'hydroquinone.

Le tableau suivant groupe quelques renseignements sur les sols ainsi que les résultats obtenus en suivant les deux premières méthodes décrites :

	1. *Sol à Moder.*			2. *Sol brun à Mull.*			3. *Sol très lessivé à sous-sol imperméable.*		
Profondeur (m).	— 0,1	—0,3	—0,5	— 0,1	—0,3	—1	— 0,1	—0,3	—0,7
pH	4,8	5,3	5,5	5,4	5,6	5,4	5	5,1	4,9
Calcium (Méquiv pour 100 g)	0,18	0,23	0,68	0,72	0,23	0,30	0,26	0,18	1,10
P_2O_5 %	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	traces	0,01
C/N	15,4	–	–	16,5	–	–	15,8	–	–

Cultures sur milieu de Pikowska.

Champignons dominants.	Bactéries dominantes.	Bactéries et Champignons.
	Après 5 jours :	
Trichoderma viride *Mortierella vinacea* *Trichosporium nigricans* *Penicillium* sp. Bactéries	Également : *Trichoderma viride*, *Penicillium* sp., *Mortierella* sp.	*Mortierella* sp. *Penicillium* sp. *Trichoderma viride* (peu)
	Après 10 jours :	
Apparition d'*Azotobacter* d'abord autour des colonies précédentes, puis envahissant le milieu.	Dans les deux cas, apparition d'*Azotobacter* associés avec d'autres Bactéries, ou autour de quelques colonies fongiques, en 2 et surtout en 3.	

Pourcentage de germes se développant et libérant des phosphates sur les milieux de Golebiowska.

Milieu au glycérophosphate de sodium	20	15	21
Milieu au phosphate tricalcique	16	67	61

Il existe donc dans les trois sols une flore importante susceptible de libérer des phosphates minéraux solubles à partir de composés phosphorés insolubles. Cette microflore est composée surtout de Bactéries, mais aussi quelquefois de Champignons. Le réactif microbiologique, très sensible, a été constitué ici par les *Azotobacter*; ceux-ci préexistent dans les sols étudiés, dont le pH est cependant assez bas, mais n'ont aucune activité du fait de l'acidité et du manque de calcium et de P_2O_5 assimilable. L'addition à ces sols de phosphates, solubles ou non, y relancerait la fixation de l'azote.

Le dosage des phosphates libérés dans le milieu de culture nous a montré que la plupart des souches n'avaient qu'une activité faible ou moyenne : on y trouve de 3-4 à 15-17 % du P_2O_5 mis en jeu. Dans ce cas, les Bactéries sont souvent courtes, coccoïdes; elles font partie sans doute de la flore autochtone du sol. D'autres souches, moins nombreuses, possèdent un pouvoir de solubilisation moyen à très élevé : pour certaines, 20 à 40 % du P_2O_5 sont libérés après une dizaine de jours, quelquefois 100 % après

un mois (sur milieu au glycérophosphate seulement). Il s'agit généralement de Bactéries grosses et sporulées. Dans les deux cas, on note parfois une acidification marquée du milieu.

Deux souches ont montré un phénomène de diauxie très net. Après une dizaine de jours, sur milieu au glycérophosphate, on ne décelait pas de phosphate libre; après un mois, tout le phosphore contenu dans le glycérophosphate était retrouvé dans le milieu. Il semble donc que ces bactéries — sporulées toutes deux — ont utilisé comme source de carbone d'abord le mannitol du milieu, puis, après épuisement de ce dernier, le glycérophosphate, avec libération de P_2O_5.

Les mécanismes de libération du P_2O_5 utilisable semblent donc être d'au moins trois types :

— action d'enzymes, du type estérase, sur les substances phosphorées organiques;

— solubilisation des phosphates minéraux insolubles par action : soit du CO_2, issu de la respiration des cultures, soit d'acides organiques provenant du métabolisme de ces dernières.

(1) R. Schaeffer et R. Moreau, *Rev. For. franç.*, 6, 1959, p. 417.
(2) R. I. Pikowskaja, *Mikrobiologija*, 17, 1948, p. 362.
(3) J. Golebiowska, *Acta microbiol. Polon.*, 5, 1956, p. 125.
(4) M. Macheboeuf et J. Delsal, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 116.

ZOOLOGIE. — Lamippella faurei *n. g. n. sp. Considérations morphologiques sur la famille des Lamippides, Copépodes parasites des Octocoralliaires.* Note (*) de MM. **Yves Bouligand** et **Claude Delamare-Deboutteville**, présentée par M. Louis Fage.

Les spécimens définissant ce genre nouveau ont été recueillis régulièrement sur *Eunicella verrucosa* (Pallas) et, plus rarement, sur *Alcyonium palmatum* Pallas, *Parerythropodium coralloides* (Pallas) et *Rolandia coralloides* Lacaze Duthiers, espèces littorales de la région de Banyuls-sur-Mer.

L'espèce en question appartient à la famille des Lamippides, ainsi que le montre la description suivante :

Le corps, long en moyenne de 1,2 mm et large de 0,5 mm, est formé d'une région antérieure cylindrique et d'une région postérieure en forme de fuseau très renflé; on y distingue ventralement, de l'avant vers l'arrière, une paire d'antennules (a 1), trapues et munies d'une dizaine de soies très courtes, une paire d'antennes (a 2) semblant triarticulées (mais présentant, en fait, quatre segments, le second étant très réduit, un cône buccal (B) très compliqué et deux paires de pattes (p 1 et p 2) biramées (la rame externe, biarticulée, porte quatre griffes sur p 1 et trois seulement sur p 2; la griffe la plus distale est de beaucoup la plus forte sur p 1 et p 2; la rame interne ne porte pas de sclérifications et est hémisphérique). En outre, cette région antérieure est renforcée par des sclérifications (s) dorsales et latérales, allongées transversalement au niveau de B, p 1 et p 2. La région postérieure porte des ouvertures génitales (og) et une furca très réduite formée par deux mamelons hémisphériques munis d'une soie médiane plus longue, entourée par deux soies plus courtes; enfin quelques papilles rangées en six niveaux bien définis sont très caractéristiques et l'on peut distinguer : trois rangées de papilles entre p 2 et og; une rangée au niveau de g; deux rangées de papilles entre og et la furca.

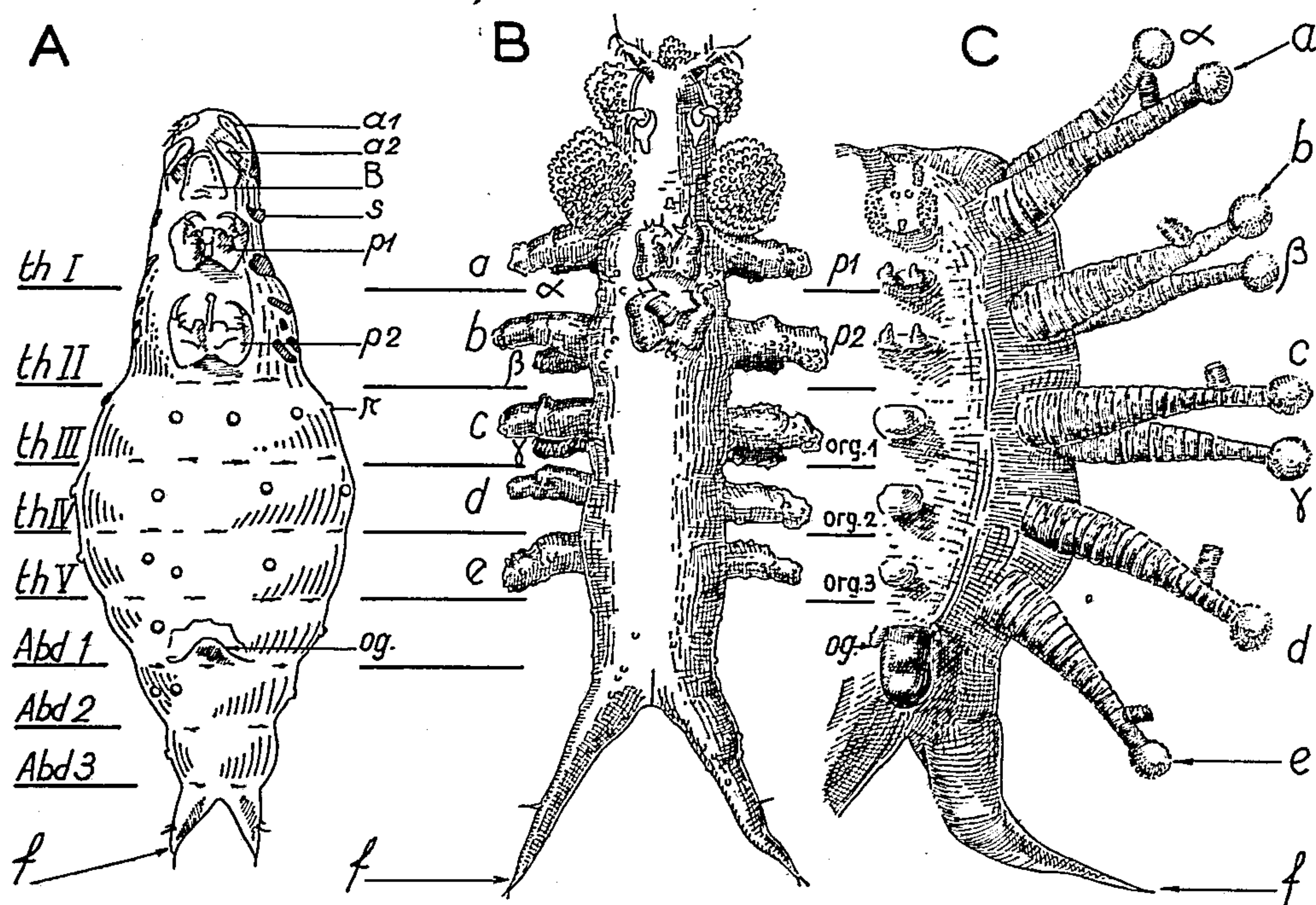
Il faut, pour recevoir cette forme, créer le genre nouveau *Lamippella*, défini ainsi : Pas de dimorphisme sexuel, maxillipèdes absents, tégument couvert de papilles, furca très simplifiée, antennes semblant au premier abord triarticulées.

Nous avons été amenés à isoler les parasites de *Rolandia coralloides* Lacaze Duthiers dans la sous-espèce *Lamippella faurei rolandiæ* n. caractérisée par ses branches furcales coniques aussi longues que la distance séparant deux rangées voisines de papilles, et munies d'une soie terminale courte avec deux soies latérales plus longues; d'autre part, les rangées de papilles, proportionnellement plus grandes que dans la forme type, alternent avec des rangées de petits épaississements chitineux, qui déterminent des constrictions et permettent de dépister la segmentation de ces Copépodes. Le segment génital (abd. 1) est ainsi bien individualisé et il apparaît évident que les pattes p 1 et p 2, puis les trois premières rangées de papilles sont portées respectivement par les segments thoraciques (Th. I, Th. II, Th. III, Th. IV, Th. V) conformément à la structure classique des Copépodes. Nous rangerons de la même manière en deux niveaux (abd. 2 et abd. 3) les papilles postérieures aux ouvertures génitales (og). De tels épaississements intersegmentaires se retrouvent d'une manière

inconstante dans quatre autres espèces et retracent toujours la même segmentation thoracique (*Lamippe rubra* Bruzelius, *L. albida* Zul., *L. Duthiersi* Joliet, *Lamippella* sp. d'un *Sclerobelemnidæ* de Banyuls).

L'intérêt de ce nouveau type morphologique est de nous apporter quelques éléments d'interprétation des organes segmentaires de *Linaresia mammillifera* Zul., dont nous avons donné la diagnose dans une Note précédente (1).

Nous avons étudié la jeune femelle (*fig.* 1, B) où il est possible de



retrouver sans difficulté tous les traits de la morphologie du mâle et, en outre, les ébauches des expansions latérales si caractéristiques de la femelle adulte (*fig.* 1, C). Sur la jeune femelle *a* et α se trouvent au niveau de p 1; *b* et β au niveau de p 2; il semble naturel d'assimiler *c*, γ; puis *d* et *e* à des expansions des segments thoraciques III, IV et V.

Chez la femelle adulte on rencontre ventralement, sous le secteur thoracique, deux paires de pattes dégénérées (p 1 et p 2), puis trois saillies ventrales (org. 1, org. 2, org. 3) dont la dernière, simple ou dédoublée, de même nature que les deux précédentes, avait été interprétée par nous de façon erronée comme vulves ovigères (celles-ci portées en fait par deux petits tubercules postérieurs). Ces organes (org. 1, org. 2, org. 3) ont histologiquement la même structure, n'existent pas chez la jeune femelle, et correspondent probablement aux territoires appendiculaires occultés au cours des époques antérieures du développement ontogénique.

Ces observations morphologiques sur *Lamippella* et *Linaresia* permettent

de retrouver dans cette famille la constitution typique des Copépodes, très obscurcie chez la plupart des formes; d'autre part, la femelle adulte de *Linaresia* manifeste de curieux remaniements des territoires appendiculaires et montre une prédominance du secteur thoracique, liée sans doute au développement extrême du réceptacle séminal, ainsi que nous l'a montré l'étude anatomique.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 286.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE ET CYTOCHIMIE. — *Étude histoautoradiographique de l'incorporation de thymidine tritiée dans des cellules somatiques traitées par le « Myleran » en culture de tissus.* Note (*) de MM. **Maurice Chèvremont** et **Edgard Baeckeland**, présentée par M. Robert Courrier.

Une incorporation notable de thymidine tritiée se produit dans des fibroblastes traités par du « Myleran » même après une action prolongée de cette substance. Cette incorporation signifie que des ADN sont synthétisés par les cellules dans ces conditions.

Dans des publications précédentes [1], [2], nous avons étudié l'action d'un agent alkylant, le « Myleran », sur des cultures de fibroblastes normaux et nous avons décrit les altérations chromosomiques qu'il peut provoquer. Même à des concentrations élevées, le « Myleran » ne semble pas agir sur la cellule en repos intercinétique. C'est quand les cellules se divisent en présence de « Myleran » qu'elles montrent des lésions. La croissance des cultures est ensuite fortement inhibée jusqu'à devenir pratiquement nulle, même avec des doses faibles, pourvu que celles-ci soient maintenues assez longtemps. En ce qui concerne les acides désoxyribonucléiques [3], nous avons établi par des dosages cytophotométriques après réaction de Feulgen sur des noyaux intercinétiques étudiés individuellement, qu'après deux jours de culture en présence de « Myleran », le pourcentage des valeurs « tétraploïdes » d'acide désoxyribonucléique (ADN) augmente, alors que l'index mitotique n'est pas plus élevé. Après un délai plus long, non seulement les noyaux à valeur « tétraploïde » sont de plus en plus nombreux, mais, fait anormal pour les cultures de ce type, on trouve des noyaux à teneur « octoploïde » ou même « hexadécaploïde », alors que l'index mitotique est très bas ou nul.

Sur ce même matériel, nous avons étudié le métabolisme des ADN par histoautoradiographie après incorporation de thymidine marquée au tritium; la technique a été résumée dans une Note précédente [4]. Des cultures ont été traitées par du « Myleran » à la concentration de M/4 800, pendant toute la durée des expériences. Il s'agit de cultures-souches en goutte pendante, faites selon la technique habituelle, c'est-à-dire transférées tous les 2 ou 3 jours en milieu neuf; au dernier passage, nous avons utilisé la technique spéciale pour histoautoradiographie. La thymidine tritiée (de marque Schwarz, U. S. A.) est employée à la concentration finale de 1/12 500 dans le milieu, ce qui correspond à une radioactivité de 0,028 mC par millilitre de milieu. Incorporé au milieu de culture pendant des temps plus ou moins longs et à des moments différents, ce précurseur quasi spécifique de l'ADN nous a permis de réaliser trois types d'expériences.

Dans une *première série* de cultures, la thymidine radioactive est présente dans le milieu dès l'explantation et pendant toute la durée de l'expérience. A chaque passage, des cultures sont retirées du lot et préparées pour histoautoradiographie. Après les 48 premières heures (o repiquage), les fibroblastes constituant la zone d'émigration sont comparables aux témoins non traités par le « Myleran », aussi bien au point de vue de l'intensité du marquage par cellule qu'à celui du pourcentage de noyaux marqués; celui-ci varie de 76 à 98 % dans les cultures traitées et de 80 à 95 % dans les témoins. Dès le premier repiquage, soit après 4 ou 5 jours et jusqu'à la fin de l'expérience, la méthode histoautoradiographique décèle de la radioactivité au niveau de tous les noyaux. Étant donné que la densité des grains d'argent développés dans le « stripping-film » au niveau des noyaux devient de plus en plus forte, il semble que les substances radioactives doivent s'y être accumulées.

Les noyaux qui ont une grande taille ou qui présentent des anomalies de forme ne se distinguent pas des noyaux morphologiquement normaux par une intensité différente de leur radioactivité. Nous avons également observé un marquage au niveau de noyaux accessoires.

Dans une *deuxième série* d'expériences, le milieu de culture ne contient pas de thymidine tritiée au début de l'expérience, mais cette substance est ajoutée après un certain temps : 5 jours pour certaines cultures, 11 jours pour d'autres, et reste présente jusqu'à la fin de l'expérience, soit jusqu'au 11e jour pour les premières et jusqu'au 13e pour les secondes. Dans ces conditions, une nette incorporation de thymidine tritiée est mise en évidence. Dans le premier cas, en effet, tous les noyaux présentent une radioactivité très intense. Dans le second cas, le pourcentage de noyaux marqués s'élève en moyenne à 83 %, mais l'incorporation de thymidine tritiée, appréciée par le nombre de grains d'argent révélés, est très variable d'un noyau à l'autre.

Enfin, dans une *troisième série* de cultures, après être restés pendant 2 ou 5 jours dans un milieu additionné de thymidine tritiée, les fibroblastes sont cultivés en l'absence de cette dernière, jusqu'au 11e jour. Dans ces conditions, tous les noyaux sont marqués, mais de façon peu intense. Il semble donc que les ADN pour la synthèse desquels les cellules ont utilisé de la thymidine tritiée aient été « dilués » par des ADN non marqués, en d'autres termes que des ADN nouveaux ont été synthétisés par la suite.

Les résultats de ces expériences montrent donc qu'une nette incorporation de thymidine tritiée se produit dans les fibroblastes soumis à l'action plus ou moins prolongée du « Myleran », même quand leur activité mitotique est réduite. Cette incorporation est notamment en rapport avec l'augmentation fréquente de la teneur individuelle en ADN observée après réaction de Feulgen chez un pourcentage élevé de noyaux. Elle signifie qu'une certaine synthèse d'ADN continue à avoir lieu. Ces observations viennent

appuyer les hypothèses que nous avions formulées sur le métabolisme des ADN en présence de « Myleran » et sur la synthèse des ADN en général.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) J. FREDERIC, M. CHÈVREMONT et E. BAECKELAND, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1216.

(2) M. CHÈVREMONT, J. FREDERIC et E. BAECKELAND, *Bull. Acad. Roy. Méd. Belgique*, 24, 1959, p. 141-177.

(3) E. BAECKELAND, M. CHÈVREMONT et J. FREDERIC, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1413.

(4) M. CHÈVREMONT, E. BAECKELAND et S. CHÈVREMONT-COMHAIRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1392.

(*Institut d'Histologie, Université de Liège,
et Centre National de Radiobiologie et Génétique.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Développement et croissance des embryons d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*) *dans l'œuf incubé* in vitro. Note (*) de M. **Albert Raynaud** [1], transmise par M. Jacques Tréfouël.

Dans une Communication précédente, une technique permettant le développement de l'œuf d'Orvet hors de l'organisme maternel, a été décrite [2]. Cette Note apporte des données sur l'organogénèse et la croissance des embryons ainsi développés dans l'œuf incubé *in vitro*.

1. Dans une première série d'expériences, des œufs contenant des embryons jeunes (pesant 50 à 70 mg) ont été placés *in vitro* dans les alvéoles de verre décrites précédemment; le développement s'est poursuivi pour la plupart d'entre eux; grâce à la grande transparence de la mince enveloppe de l'œuf, on peut suivre, jour après jour, les transformations de la forme de l'embryon, le développement de l'allantoïde, compter les pulsations du cœur, etc. Après une dizaine de jours d'incubation, le volume de l'œuf augmente considérablement et dépasse celui des œufs normaux [3], mais le développement embryonnaire se poursuit et une vingtaine d'embryons se sont ainsi développés pendant des périodes de 8 à 20 jours et même pendant 26 jours (deux cas, expérience interrompue à ce stade). La croissance de ces embryons s'est effectuée d'une manière satisfaisante : ainsi, 16 jours après la mise en incubation *in vitro*, des embryons avaient atteint un poids de 155 mg et une longueur totale de 51 à 55 mm; les autres embryons de la même portée ne pesaient que 60 mg environ au moment où les œufs ont été mis en incubation. Après 26 jours d'incubation, deux embryons d'une autre portée ont atteint un poids de 186 mg (*fig.* 1) et 202 mg et une longueur totale de 48,5 et 54,5 mm. Les divers organes de ces embryons sont bien développés; cependant, les mésonéphros sont, en général, gonflés et présentent une dilatation des tubes ou du mésenchyme intertubulaire, peut-être en rapport avec le gonflement de l'œuf [3]. L'examen histologique effectué chez cinq de ces embryons a montré que les glandes génitales — sexuellement indifférenciées au stade de la mise en incubation — se sont développées et différenciées en ovaires ou en testicules.

2. Dans une deuxième série d'expériences, des œufs arrivés au milieu de leur développement, ont été extraits hors de l'utérus et placés *in vitro*; ces œufs ont parcouru d'une façon apparemment normale (ici l'œuf n'a pas présenté de gonflement particulier) la deuxième moitié de leur développement (*fig.* 2). Voici le résumé de cette expérience : Un orvet gravide (Orv. 202) est sacrifié le 16 juillet 1959; quatre œufs sont prélevés et ouverts; leurs embryons pèsent de 86 à 98,5 mg et ont une longueur totale de 36,5 à 38,5 mm. Les 12 œufs restants sont divisés en deux groupes de six et placés dans deux ensembles d'alvéoles; le premier ensemble est

placé dans un cristallisoir contenant le milieu A (solution de Hanks, 1/3 vol; albumine d'œuf de poule, 2/3 vol; néomycine); le deuxième, dans un cristallisoir contenant le milieu B (milieu A + 10 à 20 ml de sérum filtré de poulain); les deux cristallisoirs sont placés dans des conditions (oxygénation, incubation à 27° dans la même étuve) aussi voisines que possible; les embryons sont sacrifiés 10 à 19 jours après la mise en incubation; le tableau ci-joint montre :

Croissance de l'embryon d'Orvet dans des oeufs incubés <u>in vitro</u>.

Durée d'incubation de l'oeuf *in vitro* (j. : jours h. : heures)	Numéro de l'embryon	Etat de l'embryon	Oeufs placés en incubation dans le Milieu A		Milieu B	
			Poids de l'embryon (mg.)	longueur totale de l'embryon (mm.)	Poids de l'embryon (mg.)	longueur totale de l'embryon (mm.)
IO j. I9 h.	E I5	vivant	I97,5	57		
	E 6	mort	243,7	60,5		
	E I8	vivant			308,3	68
I6 j.	E 4	vivant	224,7	54,7		
	E 5	id.	303,0	66,2		
	E 2	mort			434,8	7I,5
	E I	vivant			3I0,0	69
	E 3	id.			447,0	73,5
I8 j. I8 h.	E I4	vivant	305,5	58,3		
	E I7	id.			328,7	70
	E I6	id.			446,0	76,5
I9 j. I8 h.	E I3	vivant	405	75,8		

a. que dans les deux milieux, les embryons ont eu une croissance rapide : en 18 à 19 jours, leur poids a atteint 300 à 450 mg et a donc quadruplé ou quintuplé; leur taille atteint 70 à 76 mm; cette croissance s'est accom-

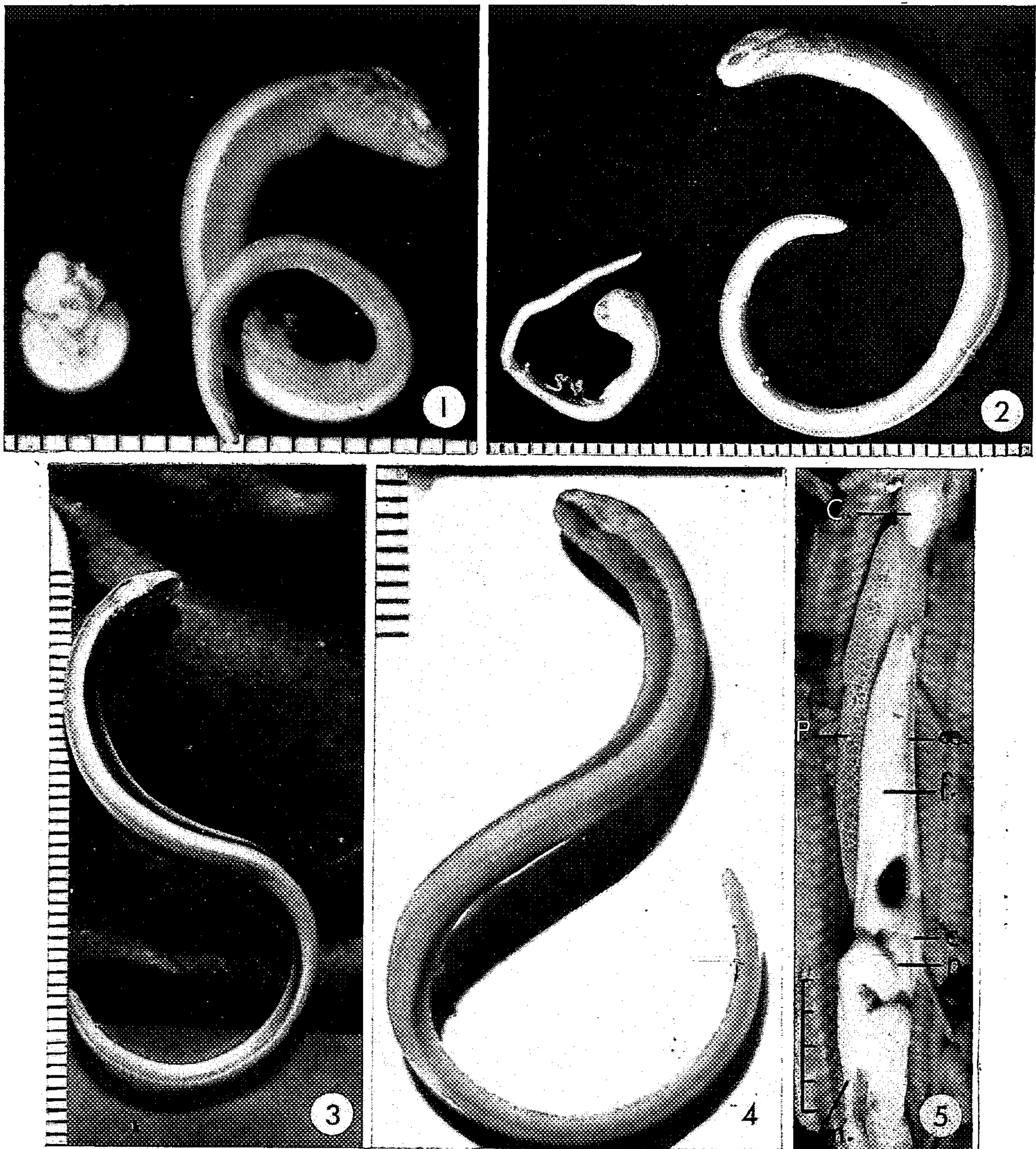
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — *A gauche :* jeune embryon normal d'Orvet, sacrifié au moment de la mise en incubation des autres œufs de la portée; *à droite* : embryon provenant d'un œuf de la même portée incubé *in vitro* pendant 26 jours (poids de l'embryon = 186 mg).

Fig. 2. — *A gauche :* embryon normal d'Orvet, au moment de la mise en incubation des autres œufs de la portée; *à droite :* embryon provenant d'un œuf de cette portée, incubé *in vitro* pendant 18 jours et 18 h.

Fig. 3 et 4. — Deux fœtus d'Orvet (E 16 Orv. 202 et E 3 Orv. 202) provenant d'œufs incubés *in vitro* pendant 19 et 16 jours, pesant respectivement 446 et 447 mg; ces deux fœtus étaient bien vivants lorsqu'ils ont été extraits de l'œuf et le fœtus E 16 essayait de fuir en glissant avec des mouvements ondulatoires horizontaux de son corps.

Fig. 5. — Organes internes, normalement conformés, du fœtus d'Orvet E 13 Orv. 202, pesant 405 mg et provenant d'un œuf incubé *in vitro* pendant 19 jours et 18 h (C, cœur; e, estomac; f, foie avec vésicule biliaire; m, mésonéphros droit; œ, œsophage; p, pancréas; P, poumon droit).
(Chaque division des différentes échelles représente 1 mm.)


1
2
3
4
C.
P
5

pagnée d'un développement harmonieux et la morphologie externe de ces fœtus (*fig.* 3 et 4), leur taille et leur poids sont tout à fait semblables à ceux de fœtus normaux arrivés au terme de leur développement utérin;

b. que la croissance s'est effectuée plus rapidement pour les œufs placés dans le milieu B que dans le milieu A; il est trop tôt pour tirer une conclusion de cette observation, les autres conditions (oxygénation, pH, etc.) n'ayant peut-être pas été identiques pour les deux lots d'œufs; c'est cependant là une indication en faveur d'une action de la composition du milieu sur la croissance du fœtus (4). Les organes internes de tous ces fœtus sont bien développés (*fig.* 5) et l'examen histologique (effectué chez quatre d'entre eux) montre qu'ils ont une structure normale ou ne présentent que quelques modifications (mésonéphros, écailles); ces quatre fœtus étaient des mâles, avec des testicules bien développés.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) Avec l'assistance technique de Mlle J. Defoort, du C. N. R. S.

(2) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1715.

(3) Cette dilatation peut être due à l'absence de la pression normalement exercée par l'oviducte, ou à la minceur anormale de l'enveloppe de l'œuf, ou encore à une accumulation excessive de liquide dans l'œuf (dans ce cas, une diminution de la teneur en sels du milieu d'incubation s'avèrera peut-être nécessaire pendant la première partie du développement embryonnaire *in vitro*).

(4) On peut envisager, en particulier, l'action des acides aminés ou des substances de croissance du sérum. De nouvelles recherches (utilisation de solutions salines simples, progressivement enrichies en divers constituants) devront décider si le milieu d'incubation exerce ou non un rôle nutritif. Chez certains Lacertidés (*L. agilis* et *vivipara*) un apport d'oxygène et d'eau serait seul nécessaire pour le développement de l'œuf (Giersberg, 1923; Panigel, 1956); chez l'Orvet, le problème paraît plus complexe du fait de l'extrême minceur de l'enveloppe de l'œuf, des caractères des sécrétions des cellules utérines et de l'existence possible d'un type de nutrition embryotrophique (Hrabowski, 1926).

(*Institut Pasteur, Laboratoire de Sannois, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE. — *A propos de la distribution du sodium dans les grossesses normales et dans les grossesses toxémiques.* Note de MM. **Maurice Grynfogel** et **Albert A. Plentl**, transmise par M. Albert Policard.

La mesure de l'espace sodium rapporté à l'eau corporelle totale est plus représentative de la distribution liquidienne dans l'organisme gravide que la mesure de l'eau rapportée au poids du corps. Appliquée à la distribution du sodium dans des grossesses normales et toxémiques, elle permet d'objectiver l'altération du métabolisme du sodium qui conditionne la création d'œdèmes dans cet état pathologique.

Il est généralement admis que la grossesse normale s'accompagne d'une rétention physiologique de l'ion sodium, ce qui explique l'état d'œdème potentiel de la femme enceinte. Les toxémies gravidiques s'accompagneraient d'une perturbation beaucoup plus nette de la distribution du sodium, d'où la rupture d'un équilibre précaire et la création d'œdèmes. Les études de distribution liquidienne qui sont à la base de cette conception rapportent les mesures de l'eau corporelle au poids du corps. Elles introduisent ainsi une cause d'erreur importante selon l'habitus du sujet considéré. Une réévaluation de ce problème paraissait donc nécessaire. La meilleure façon de supprimer les différences tenant à la morphologie est d'exprimer l'espace liquidien extra-cellulaire en fonction du pourcentage de l'eau totale du corps, plutôt qu'en fonction du poids corporel.

Une étude de cet ordre a été faite sur une série comparée de grossesses humaines normales et toxémiques.

On mesura : 1° L'espace sodium ([1]), ([2]) par injection de 30 μC de ^{24}Na calculé selon la formule (espace sodium en millilitres)

$$\frac{(\text{coups/seconde/ml de solution témoin}) \times (\text{nombre de ml injectés})}{\text{coups/seconde/ml de sérum}}.$$

2° Le sodium échangeable total ([4]) :

$$\text{S. E. T.} = (\text{Taux de Na du sérum à 24 h}) \times (\text{Espace Na à 24 h}).$$

3° L'eau corporelle par injection d'oxyde de deutérium selon une méthode de routine ([3]).

On a pu ainsi démontrer les faits suivants : L'eau corporelle totale exprimée en fonction du poids varie selon l'habitus du sujet considéré : en effet, les nombres moyens exprimés de cette façon s'établissent à 53,3 % du poids du corps. Les femmes enceintes maigres ont une valeur d'eau corporelle plus élevée : 58,7 % du poids du corps, alors que les femmes enceintes obèses ont une valeur plus basse : 45,5 % du poids du corps. Ces nombres, statistiquement contrôlés, introduisent une différence non négligeable dans l'expression de l'eau corporelle en fonction du poids.

Par contre, l'expression de l'espace sodium en fonction du pourcentage de l'eau corporelle totale ne montre pas de différence significative, si l'on

compare des femmes enceintes moyennes, maigres ou obèses. Cette relation représente donc un moyen d'étude valable de la distribution liquidienne en fonction de l'espace sodium et du sodium échangeable.

Cette base de travail a permis d'établir les normes existant pour les femmes enceintes normales et les variations marquant l'état toxémique :

1° La grossesse normale ne s'accompagne pas d'une rétention de sodium. En effet, les taux moyens du sodium échangeable s'établissent respectivement à 40,2 méquiv./kg pour les femmes non enceintes et 39,6 méquiv./kg pour les femmes enceintes normales. L'œdème potentiel (ou rétention physiologique de l'eau chez la femme enceinte) serait donc dû à un mécanisme autre qu'une perturbation du métabolisme du sodium.

2° Le métabolisme du sodium est, par contre, sérieusement modifié dans les toxémies gravidiques. Le taux moyen du sodium échangeable total est augmenté à 46,0 méquiv./kg. L'espace sodium moyen rapporté à l'eau corporelle totale est de 49,5 % chez les femmes enceintes normales. Les valeurs obtenues chez les prééclamptiques sont de 56 %, ce qui témoigne d'une augmentation significative, ainsi que le montre l'évaluation statistique schématiquement représentée dans le tableau.

TABLEAU I.

Évaluation statistique des espaces sodium et eau individuels en fonction du poids et dans leurs rapports réciproques, dans une série de grossesses normales, toxémiques, et chez des femmes non enceintes.

Groupes.	Nombre	Espaces: H_2 en fonction du poids %.	Na en fonction du poids %.	Na en fonction de l'espace H_2 %.
Femmes enceintes normales	34	–	–	–
Chiffre moyen	–	53,8	26,4	49,5
Chiffres extrêmes	–	40,2-74,9	19,4-32,0	32,5-56,4
Déviation standard	–	±3,4	±3,0	±5,2
Erreur standard	–	±1,4	±0,5	±0,9
Femmes enceintes toxémiques ...	21	–	–	–
Chiffre moyen	–	53,0	29,7	56,0
Chiffres extrêmes	–	40,9-65,1	24,4-38,0	41,5-70,2
Déviation standard	–	±6,4	±3,6	±8,6
Erreur standard	–	±1,4	±0,8	±1,9
Femmes enceintes :				
Maigres moins de (60 kg)	11	58,7	28,9	49,8
Obèses (plus de 80 kg)	7	45,4	24,0	52,8

On peut donc conclure que :

1° Le métabolisme du sodium n'est pas modifié dans la grossesse normale, sa distribution est la même dans l'état gravidique et non gravidique.

2° La toxémie gravidique s'accompagne d'une nette rétention de l'ion sodium. Il faut cependant se garder de conclusions abusives. Les déterminations individuelles d'eau et d'espace sodium et leurs rapports réciproques indiquent une différence statistique nettement valable entre grossesse normale et grossesse toxémique, mais n'autorisent pas une classification clinique dans un groupe ou l'autre. La rétention du sodium caractérise donc l'état toxémique, mais un chiffre élevé de sodium ne permet pas, à lui seul, de poser le diagnostic de toxémie.

(1) I. S. Edelman, A. H. James, L. Brooks et F. D. Moore, *Metabolism*, 3, 1953, p. 530.

(2) G. B. Forbes et A. Perley, *J. Clin. Invest.*, 30, 1951, p. 558.

(3) E. S. Fetcher, *Ind. Eng. Chem.* (*Anal. Ed.*), 16, 1944, p. 412.

(4) H. Miller et G. M. Wilson, *Clin. Science*, 12, 1953, p. 97.

(*Department of Obstetrics and Gynecology, Columbia University, New York.*)

BIOLOGIE. — *Influence de greffes de tissu « neutre » sur la régénération des membres chez Amblystoma.* Note (*) de Mme **Lieba Lazard**, présentée par M. Robert Courrier.

Un membre d'Axolotl, dont la régénération spontanée a été inhibée par les rayons X, régénère à nouveau lorsqu'on lui greffe des tissus provenant d'un territoire ventral, considéré comme neutre et incapable de régénérer lui-même un membre.

Divers auteurs ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]) ont montré que, sur des membres d'Axolotl irradiés aux rayons X, la greffe de tissus non irradiés, provenant de divers « territoires de régénération », provoquait la croissance de régénérats. La nature de ces régénérats dépend essentiellement de l'origine du tissu transplanté. Sur un membre irradié et amputé, une greffe de tissu de membre donne naissance à un membre, une greffe de tissu caudal, une queue ou une structure intermédiaire, tenant à la fois de la queue et de la patte.

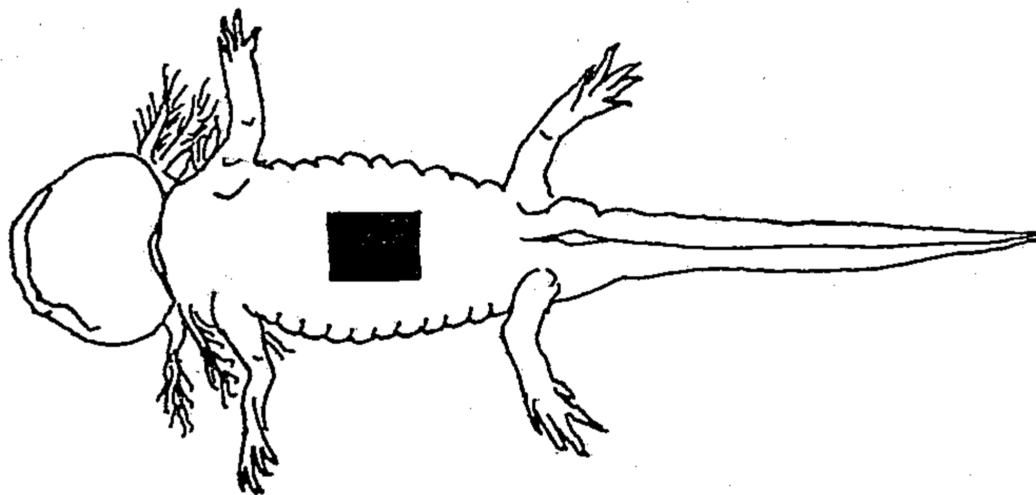


Fig. 1. — Vue ventrale d'un Axolotl.
Le rectangle noir indique la zone de prélèvement des greffons.

Par contre, ces auteurs n'ont pas obtenu de régénérations en prélevant les greffons dans des zones elles-mêmes dépourvues de capacités de régénération.

Nous avons reproduit ces expériences et obtenu des régénérations à partir de greffes de tissus de queue, de membre, ainsi que de crête ([6]). Nous avons aussi effectué une série de transplantations avec des tissus provenant d'un territoire réputé neutre, la zone ventrale.

Les greffes ont été prélevées dans la région que nous avons jugée la plus éloignée des divers « territoires de régénération » chez l'Axolotl, c'est-à-dire en position ventrale médiane, à mi-distance des niveaux d'attache des membres antérieurs et postérieurs. Cette région, d'après les données de différents auteurs, est étrangère aux territoires de régénération des uns et des autres (*fig.* 1).

Les techniques utilisées sont les mêmes que celles exposées dans une précédente Note ([6]) : irradiation simultanée des deux pattes postérieures

à la dose globale de 5 000 r, greffe sur la patte gauche de tissus sains, amputation simultanée des deux pattes au niveau du greffon, deux à trois semaines après la transplantation.

Dans la présente Note, nous exposons les premiers résultats obtenus à partir de telles expériences.

Sur 27 cas de greffe de peau ventrale, 10 régénérats ont poussé, se répartissant ainsi :

— trois éperons simples;
— une extrémité bifide;
— une extrémité à trois doigts orientés anarchiquement;
— un régénérat à quatre doigts disposés radiairement;
— trois pattes normales à cinq doigts;
— une patte à six doigts (duplication).

Sur les pattes contralatérales servant de témoins, nous avons obtenu deux régénérats : un éperon simple, une patte à quatre doigts. Les deux individus porteurs de ces régénérats ne sont pas les mêmes que ceux ayant donné lieu aux régénérations induites par greffes.

Sur l'ensemble des 27 cas, nous avons donc 37 % de régénérations induites par greffes, contre 7,4 % de régénérations spontanées.

Il faut remarquer que ces premiers résultats sont en contradiction avec ceux qu'ont obtenus d'autres auteurs sur le même animal. Leur confirmation ultérieure pourrait appeler deux interprétations différentes. Ou bien les « territoires de régénération » des membres, chez l'Axolotl, s'étendent beaucoup plus loin qu'on ne le supposait jusqu'à présent. On pourrait se représenter qu'ils impliquent un gradient de régénération, qui s'étendrait jusqu'à la région neutre. Il y aurait interférence entre ces gradients atténués dans la zone de prélèvement de nos greffons. Ou bien il faudrait admettre que les cellules de régénération sont réparties dans tout le corps de l'Axolotl, avec des différences de densité, et non plus localisées de façon assez limitée et précise aux zones dites « territoires de régénération ».

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) E. Umanski, *Biol.*, 6, n° 4, 1937, p. 737-758.
(2) E. Umanski, *Bull. Biol. Med. Exp.*, 8, n° 2, 1939, p. 115-119.
(3) M. V. Efimov, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 41, n° 9, 1943, p. 406-408.
(4) O. F. Sidorava, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 68, n° 5, 1949, p. 973-975.
(5) H. A. C. Trampusch, *Kon. Nederl. Ak. van Wetensch.*, séries C, 61, 1958, p. 417 et 530.
(6) L. Lazard, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 468.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

BIOLOGIE. — *Étude de la ponte chez les Symphyles (Myriapodes), avec mise en évidence d'une fécondation externe des œufs par la femelle.* Note (*) de Mme **Lisianne Juberthie-Jupeau**, transmise par M. Albert Vandel.

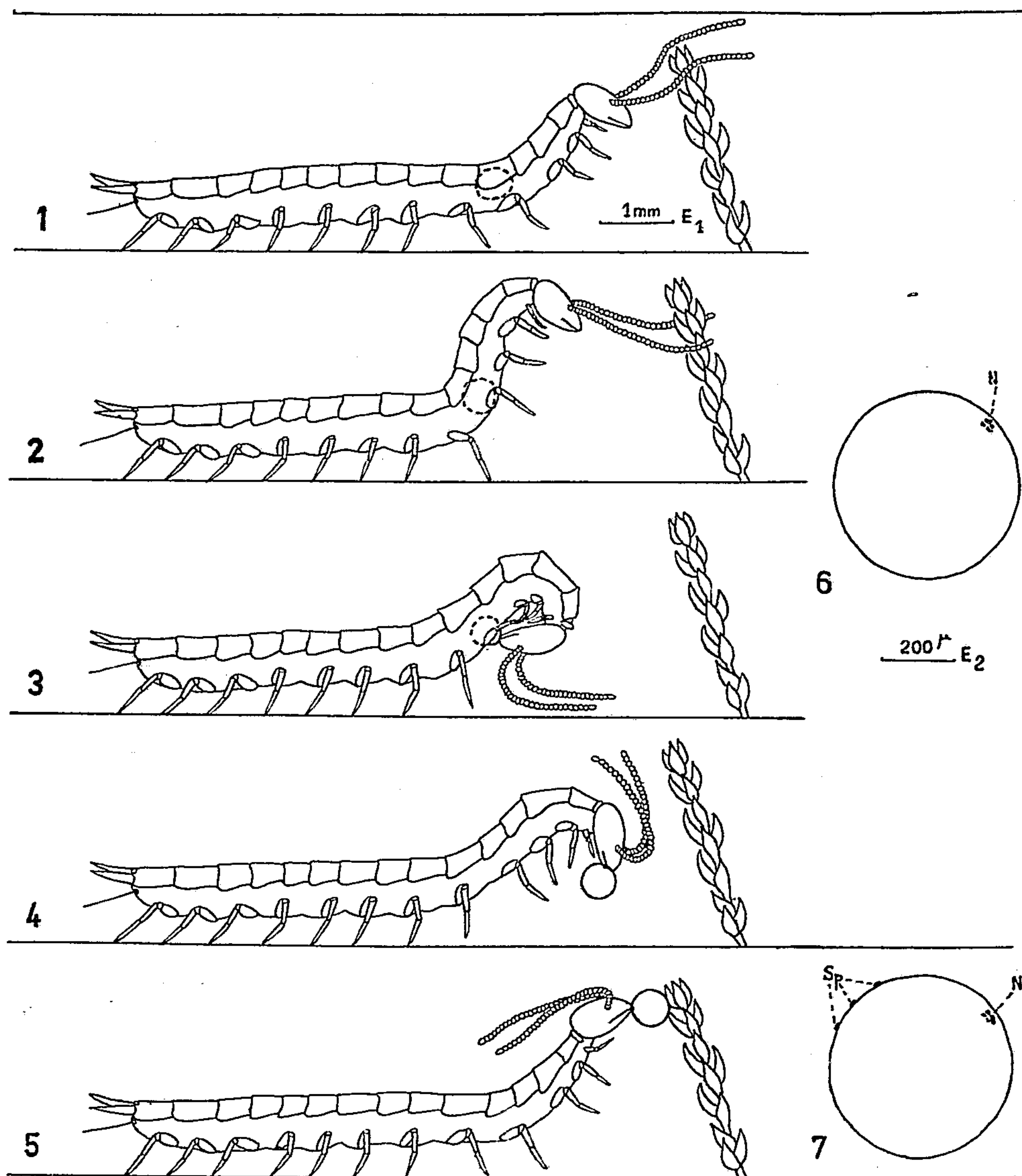
Chez les Symphyles du genre *Scutigerella*, la fécondation est externe et réalisée par la femelle. Des spermatozoïdes, stockés dans des poches spermatiques débouchant dans la cavité pré-orale, sont déposés par la femelle sur l'enveloppe de l'œuf, sitôt après la ponte.

Nos connaissances sur la fécondation des Symphyles se résument aux données suivantes : dans le genre *Scutigerella* la fécondation est indirecte et se fait par l'intermédiaire de spermatophores (1); à l'aide de ses pièces buccales, la femelle s'empare des spermatophores dont une partie du contenu est mise en réserve dans des poches spermatiques gnathales, débouchant dans la cavité pré-orale; les spermatozoïdes ainsi emmagasinés, assurent la fécondation (2); dans le genre *Hanseniella*, vraisemblablement 15 mn au plus après la ponte, les chromosomes de la première division de maturation sont individualisés; de plus, la fusion des pronuclei a été signalée (3). La ponte n'a donc pas été observée, et nous ne savions pas jusqu'ici ni à quel moment, ni en quel endroit, spermatozoïdes et ovules entrent en contact.

1. *Ponte.* — La ponte a été étudiée à la loupe binoculaire, chez des femelles du genre *Scutigerella* (*Sc. immaculata* Newport, *Sc. silvestrii* Michelbacher, *Sc. pagesi* Jupeau) prêtes à pondre. Les œufs les plus antérieurs sont sensiblement au niveau de la cinquième paire de pattes, c'est-à-dire un peu en arrière de l'orifice génital.

La femelle repère un endroit de ponte avec ses antennes (*fig.* 1), tandis que des contractions font avancer l'œuf le plus antérieur, jusqu'au niveau de la quatrième paire de pattes; la région antérieure du corps s'arque alors vers le haut, les quatre premières paires de pattes soulevées au-dessus du sol. L'animal reste dans cette position quelques minutes tandis que, seules, les pattes de la première paire s'agitent. La ponte proprement dite suit cette phase; la région du corps déjà soulevée s'arque encore plus vers l'arrière, tandis qu'un œuf descend vers l'atrium génital (*fig.* 2). Au moment où il apparaît à l'orifice génital, la femelle se replie vers le bas, et le saisit à l'aide de ses pièces buccales (*fig.* 3). L'expulsion de l'œuf se poursuit ensuite, aidée sans doute par le fait que la femelle relève la tête. Solidement tenu entre les pièces buccales de la femelle, l'œuf quitte les voies génitales (*fig.* 4) pour être déposé à l'endroit choisi. La femelle s'immobilise alors, la bouche dans le mucus qui entoure l'œuf, tandis que les pièces buccales exécutent des mouvements rapides, mâchonnant en apparence une portion de la surface de l'œuf (*fig.* 5). Cette période d'agitation

des pièces buccales contre l'enveloppe de l'œuf est particulièrement importante et dure de 1 mn 1/2 à 5 mn. L'œuf ensuite abandonné, reste collé au support.



2. *Fécondation externe des œufs.* — *a.* Pour rechercher le moment où les ovules sont fécondés, 40 femelles ont été fixées, 20 avant la ponte, 20 au milieu de celle-ci, et colorées par la réaction nucléale de Feulgen-Rossenbeck. Aucun spermatozoïde n'est décelable dans les voies génitales de ces femelles qui, toutes, en possèdent dans les poches spermatiques gnathales. Les œufs pondus par les femelles fixées au milieu de la ponte se sont développés; ils étaient donc fécondés. Il en résulte que l'absence de spermatozoïdes dans les voies génitales de ces femelles est un phénomène normal qui implique un autre processus de fécondation. Par ailleurs, dans l'œuf peu

de temps avant et après la ponte, la chromatine apparaît en petites mottes groupées en un point de la périphérie, prélude à la première division de maturation (*fig.* 6).

b. Les poches spermatiques gnathales de femelles prêtes à pondre et en ponte renferment des spermatozoïdes; on peut penser qu'elles se vident de leur contenu sur les ovules, pendant la phase d'agitation des pièces buccales contre l'enveloppe de l'œuf, assurant ainsi la fécondation. Les résultats suivants, identiques chez les cinq femelles qui ont été expérimentées, prouvent la validité de cette hypothèse : 1° ponte d'un premier œuf; phase d'agitation des pièces buccales; l'œuf se développe; 2° ponte d'un deuxième œuf; la femelle, effrayée volontairement par l'observateur, l'abandonne sans qu'il subisse la phase d'agitation des pièces buccales; l'œuf dégénère; 3° ponte d'un troisième œuf; phase d'agitation des pièces buccales; l'œuf se développe. Ces expériences montrent que la fécondation doit se faire après la ponte, au cours de la phase d'agitation des pièces buccales contre l'enveloppe de l'œuf.

c. La preuve cytologique de ce fait (fixation au Carnoy, coloration par la réaction nucléale de Feulgen-Rossenbeck) a été obtenue dans tous les cas, dans les sept expériences conduites de la façon suivante : 1° ponte d'un premier œuf; phase d'agitation des pièces buccales; l'œuf est fixé 5 mn après, il y a des spermatozoïdes sur le chorion (*fig.* 7); 2° ponte d'un deuxième œuf; la femelle, effrayée volontairement par l'observateur, l'abandonne sans qu'il subisse la phase d'agitation des pièces buccales; l'œuf est fixé 5 mn après, il n'y a pas de spermatozoïdes sur le chorion; 3° ponte d'un troisième œuf; phase d'agitation des pièces buccales; l'œuf est fixé 5 mn après, il y a des spermatozoïdes sur le chorion. Ces expériences prouvent que les spermatozoïdes sont déposés après la ponte, pendant la phase d'agitation des pièces buccales contre l'enveloppe de l'œuf, et proviennent des poches spermatiques gnathales.

Chez les Symphyles, la fécondation est donc externe, et se fait selon un mode original, remarquable par sa précision. La position antérieure des poches spermatiques (dans la région buccale) est peut-être en rapport avec la position antérieure de l'orifice génital (4e segment), secondairement acquise [4]. Les modalités de la ponte et de la fécondation semblent liées à ces particularités anatomiques.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

[1] L. JUBERTHIE-JUPEAU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 469.
[2] L. JUBERTHIE-JUPEAU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 862.
[3] O. W. TIEGS, *Quart. J. micr. Sc.*, 82, 1940, p. 1-225.
[4] O. W. TIEGS, *Ibid.*, 85, 1945, p. 191-328.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège*).

GÉNÉTIQUE. — *Étude du mutant* bimaculatum *de* Sphæroma monodi *Bocquet, Hœstlandt, Lévi (Isopode Flabellifère).* Note de M. **Robert Lejuez**, présentée par M. Louis Fage.

La réalisation du phénotype *bimaculatum*, peu fréquent, mais représenté dans la plupart des populations naturelles de *S. monodi*, obéit à un déterminisme génétique. Le gène responsable, *B*, est dominant et autosomique. Le récessif *b*, à l'état *bb*, permet la réalisation d'un phénotype *distinctum*.

Les populations de *Sphæroma monodi* Bocquet, Hœstlandt, Lévi, récoltées à Ambleteuse, à Roscoff ou sur les côtes normandes (Villers-sur-Mer, Luc-sur-Mer), montrent toutes un riche polychromatisme. Comme pour *S. serratum* [1], la diversité des aspects colorés de *monodi* ne dépend pas du seul jeu d'une adaptation chromatique : elle s'explique surtout par l'existence, dans les populations naturelles de l'espèce, de plusieurs phénotypes majeurs dont la réalisation obéit à un déterminisme génétique.

J'étudierai ci-dessous l'un de ces phénotypes fondamentaux, que je propose d'appeler *bimaculatum.*

Le phénotype *bimaculatum* est présent dans la plupart des populations de *S. monodi*, mais reste toujours peu fréquent; je l'opposerai à un autre phénotype, *distinctum*, qui, en raison de sa fréquence et de ses caractères génétiques, peut être pris comme type de référence.

Les individus *bimaculatum* des deux sexes se reconnaissent immédiatement à leurs deux grandes plages d'un blanc mat, qui tranchent nettement sur le reste du corps de couleur noire, gris noirâtre ou gris jaunâtre (*fig.* 1, 1). La plage antérieure, de contour sub-rectangulaire, occupe la région médio-dorsale des quatre premiers segments libres du thorax; de largeur assez uniforme sur les trois premiers segments, elle se rétrécit sur le quatrième segment et dessine une sorte de trapèze terminal que soulignent deux taches sub-médianes sombres, surtout marquées à la partie postérieure du segment, et formées par une concentration de chromatophores à pigment étalé. La plage postérieure comprend une lunule, frangée de chromatophores sombres étalés, couvrant la partie médio-dorsale postérieure du bloc des premiers segments abdominaux et, sur le pléotelson, un large écusson sub-trapézoïdal, dont la petite base se situe à l'extrémité postérieure du corps.

Le phénotype *distinctum* (*fig.* 1, 2), sub-uniforme, se caractérise par des concentrations de chromatophores déterminant autant de taches sombres séparées les unes des autres par des plages claires. Il rappelle par là le phénotype *discretum* de *S. serratum*, auquel il n'est cependant pas certain qu'on puisse l'homologuer. Le quatrième segment thoracique libre porte ainsi deux petites taches sub-médianes claires bordées latéralement d'un croissant sombre. De même, les taches portées par le bloc des premiers

segments abdominaux sont très caractéristiques : elles correspondent linéairement aux taches du quatrième segment thoracique, mais les plages claires abdominales sont beaucoup plus importantes. Le pléotelson porte également une tache sombre, en forme de V inversé. Chez tous les phénotypes, les impressions musculaires cunéiformes sont bien marquées sur tous les segments thoraciques, sur les somites abdominaux et sur la partie antérieure du pléotelson.

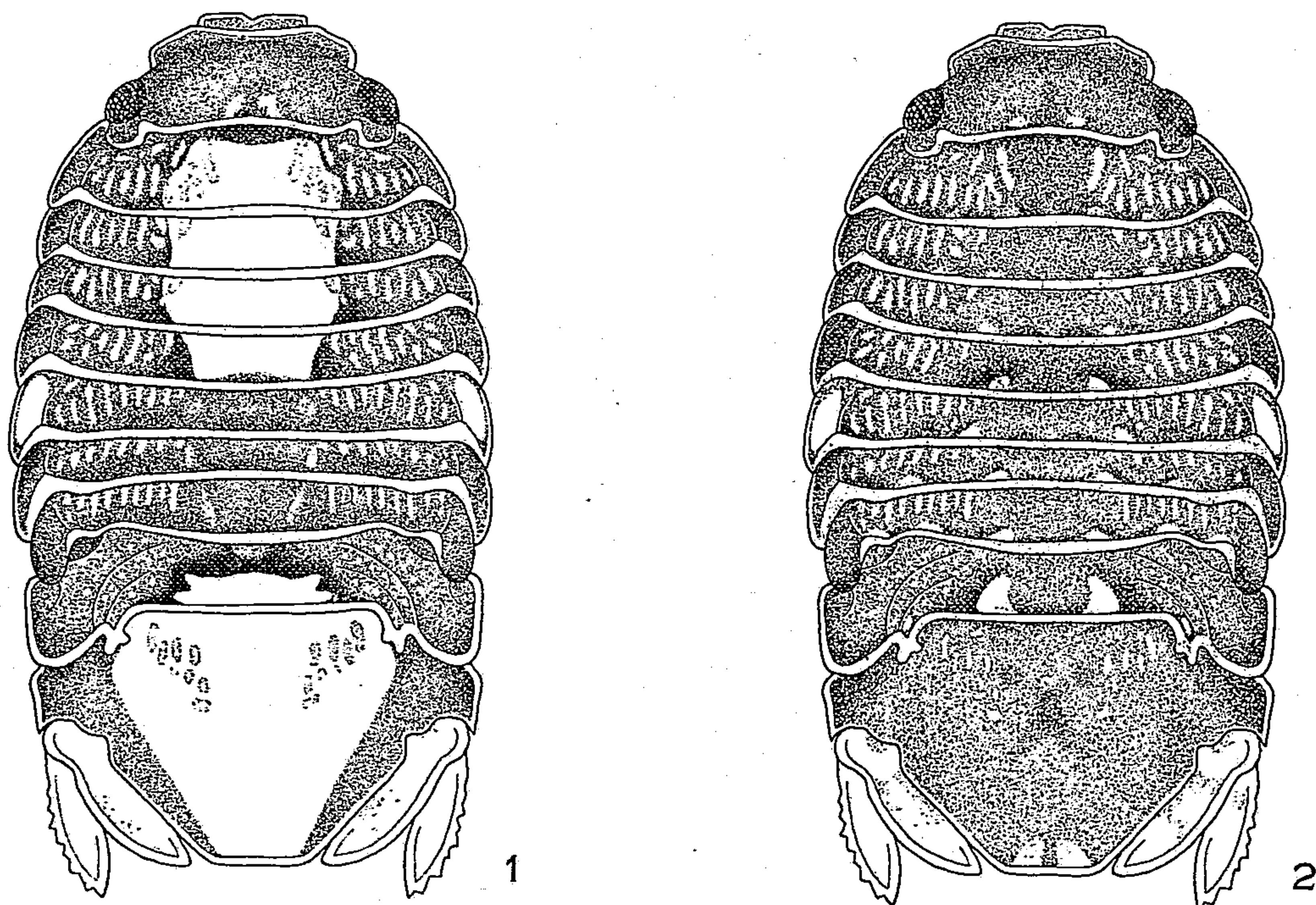


Fig. 1. — *Sphæroma monodi* Bocquet, Hœstlandt, Lévi.
1, phénotype *bimaculatum*; 2, phénotype *distinctum*.

Il résulte de l'analyse génétique entreprise qu'il existe, dans le génome des individus *bimaculatum*, un gène *bimaculatum B*, dominant et autosomique, qui détermine, à l'état homozygote ou hétérozygote, la réalisation du phénotype *bimaculatum*. Le sens des croisements n'influe aucunement sur la composition des descendances. L'allèle récessif *b* de *B*, permet, à l'état homozygote *bb*, la réalisation du phénotype *distinctum*.

Ces conclusions génétiques ressortent immédiatement de l'exposé suivant des croisements réussis et de l'analyse des descendances qui en sont issues :

A. *Descendances de ♀♀ recueillies ovigères dans la nature :*

— 2 ♀♀ *bimaculatum* ont donné des descendances uniquement composées de *bimaculatum* (90 *bimaculatum*);

— 7 ♀♀ *bimaculatum* ont donné 204 *bimaculatum* pour 231 *distinctum*, ce qui correspond manifestement à la proportion 1/1;

— 2 ♀♀ *bimaculatum* ont donné 59 *bimaculatum* pour 14 *distinctum*, chiffres qui concordent bien avec le rapport 3/1.

B. *Descendances de croisements réalisés au Laboratoire.* — Trois catégories de croisements ont été effectués :

1° Des ♀♀ *bimaculatum* fécondées par des ♂♂ *bimaculatum* ont donné :

a. soit uniquement des *bimaculatum* (27 descendants pour un croisement);

b. soit des *bimaculatum* et des *distinctum*, suivant une proportion ne différant pas du rapport 3/1 (162 *bimaculatum* et 42 *distinctum* pour 5 croisements).

2° Des ♀♀ *bimaculatum* fécondées par des ♂♂ *distinctum* (ou les croisements réciproques) ont donné :

a. soit exclusivement des *bimaculatum* (18 *bimaculatum* pour un croisement);

b. soit des *bimaculatum* et des *distinctum* dans des proportions compatibles avec le rapport 1/1 (232 *bimaculatum* et 229 *distinctum* pour 10 croisements).

3° Les ♀♀ *distinctum* fécondées par des ♂♂ *distinctum* n'ont jamais donné que des *distinctum*.

(1) C. Bocquet, C. Lévi et G. Teissier, *Arch. Zool. Exp.*, 87, 1951, p. 245-297.

(*Faculté des Sciences de Caen et Laboratoire maritime de Luc-sur-Mer.*)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique des phosphates « riches en énergie ».* Note de M. **Bernard Pullman** et Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons utilisé la méthode des orbitales moléculaires pour la détermination des différentes composantes qui contribuent à la valeur exceptionnellement élevée de l'énergie libre d'hydrolyse des phosphates dits « riches en énergie ».

Ces différentes composantes comportent :

1. *La contribution fondamentale* représentant l'énergie libre d'hydrolyse des phosphates ordinaires, dits « pauvres en énergie ». Une valeur moyenne de 3 kcal/mole a été estimée pour cette contribution.

2. Une contribution provenant d'une « *opposition de résonance* ». Elle représente la différence d'énergie de résonance entre les fragments de l'hydrolyse et le phosphate originel. Nous avons été conduits à distinguer entre une opposition de résonance *primaire*, provenant de la fusion même des éléments constituant le phosphate et une opposition de résonance *complémentaire* provenant des modifications plus profondes de structure que cette fusion provoque parfois.

3. *Une contribution d'interaction électrostatique.* — L'étude de la répartition des charges dans les phosphates riches a montré que ces substances sont caractérisées par une distribution électronique tout à fait inusitée et particulière. Cette distribution comporte, en effet, une chaîne centrale, linéaire ou ramifiée, d'atomes adjacents portant tous des charges formelles positives, entourée parfois d'un ensemble d'atomes portant des charges formelles négatives. Le phénomène est illustré sur la figure 1 représentant la distribution des charges formelles dans la chaîne phosphatée de l'ATP.

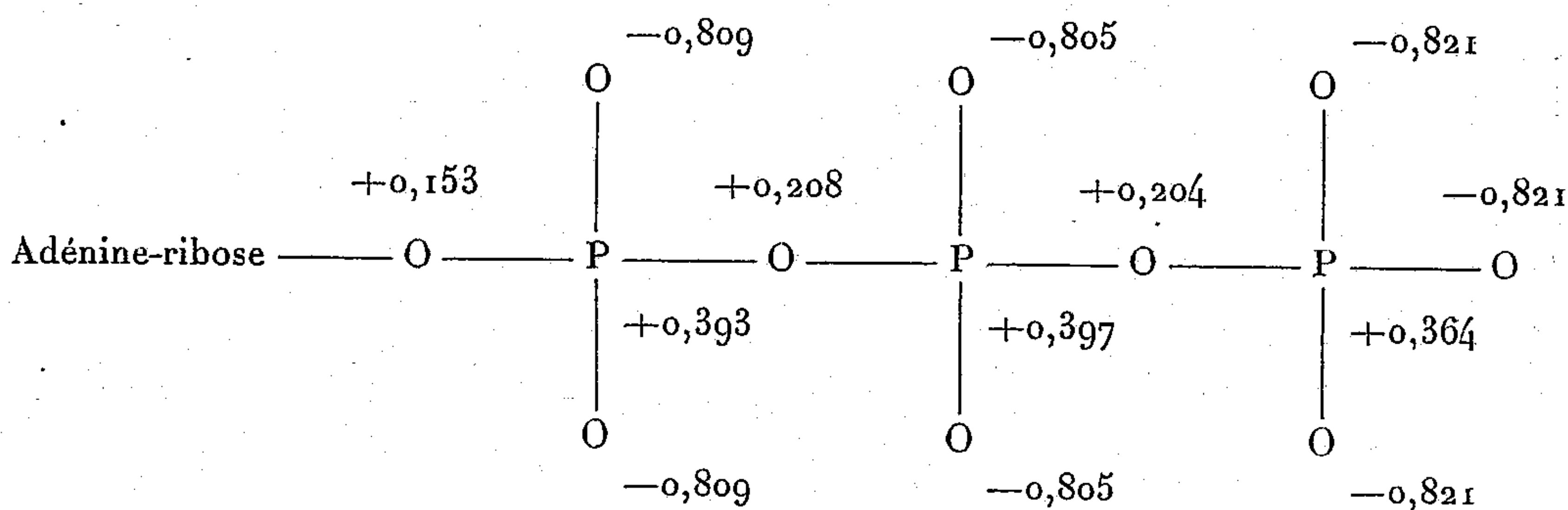


Fig. 1. — Charges formelles dans l'ATP.

Cette distribution particulière peut produire un terme de répulsion appréciable.

4. *Énergie d'ionisation* des produits de l'hydrolyse.

5. *Énergie de tautomérie énol-cétonique.*

Le tableau présente les résultats de l'évaluation de ces contributions diverses à l'énergie libre d'hydrolyse des principaux types de phosphates riches. Les contributions spécifiques essentielles sont en caractères gras dans chaque cas. (Toutes les contributions sont en kcal/mole. Pour les interactions électrostatiques le signe + représente une répulsion et le signe — une attraction).

TABLEAU I.

Énergie libre d'hydrolyse.

		Contributions estimées.						
			Opposition de résonance.					
Composés.	Valeur expérimentale.	Contribution fondamentale.	Primaire.	Complémentaire.	Interaction électrostatique.	Énergie libre d'ionisation.	Énergie de tautomérie.	Total.
ATP	6 - 8,5	3	**2**	1,2	**2**	-	-	8,2
ADP	6 - 8,5	3	**2**	0,6	**1,4**	-	-	7
Carboxyl-phosphates	10,5-13	3	1,6	**4**	—0,7	**3,2**	-	11,1
Phosphoénolpyruvate	10,5-13	3	0,2	0,8	—0,5	-	**8**	11,5
Guanidino-phosphates	7 - 9,5	3	0,4	0,8	—0,7	?	-	?

On constate que l'accord général entre la théorie et l'expérience est très satisfaisant. On observe aussi que les contributions essentielles varient d'un groupe à l'autre.

Certains de ces résultats trouvent d'importantes applications complémentaires. En particulier, *le résultat concernant la distribution des charges joue un rôle significatif dans la fixation des éléments d'une théorie générale de l'hydrolyse enzymatique* (1). Signalons aussi que ces recherches sur la constitution des liaisons riches en énergie sont étendues en ce moment dans notre laboratoire aux sulfures (coenzyme A) et aux dérivés de l'histidine.

Une description détaillée de ce travail ainsi qu'une bibliographie complète seront présentées dans les *Comptes rendus du Colloque International sur la Bioénergétique* (Brookhaven National Laboratory, U. S. A., octobre 1959) (2).

Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Cancer Institute (U. S. A.).

(1) A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (sous presse).
(2) *Radiation Research* (sous presse).

PHARMACOLOGIE. — *Action du k-strophantoside sur les échanges globulo-plasmatiques de l'ion* K^+ *dans le sang humain hépariné : étude* in vitro *et* in vivo. Note de Mme **Pierrette Crastes de Paulet**, MM. **Pierre Bouyard** et **André Crastes de Paulet**, présentée par M. Léon Binet.

Le *k*-strophantoside manifeste *in vitro* une action inhibitrice sur la pénétration active de K^+ dans l'hématie; nos résultats permettent d'évaluer l'intensité du phénomène actif sensible au *k*-strophantoside : la valeur trouvée est comparable, bien que légèrement inférieure, aux valeurs obtenues par l'emploi de ^{42}K. La technique utilisée est appliquable aux très faibles concentrations en glucoside.

Schatzmann (1) a, le premier, montré l'effet inhibiteur *in vitro* des glucosides cardiotoniques sur la pénétration de l'ion K^+ dans les hématies. De nombreux travaux ont précisé et confirmé ultérieurement cette action [(2)-(12)]. Nous avons appliqué les conclusions de Schatzmann au procédé d'étude déjà utilisé par nous [aire d'hypokaliémie (13), (14)].

Effectivement, on constate (*fig.* 1) non seulement une suppression complète du phénomène actif mais une diffusion du potassium globulaire pour des concentrations en *k*-strophantoside [*c* (*k*ST)] supérieures à 0,1 μg/ml; des concentrations supérieures (1-10 μg/ml) n'entraînent pas d'augmentation de la vitesse de diffusion V_D : $V_D = 1{,}18$ méquiv K^+/h/l G.R. à 37°. Pour des concentrations plus faibles (0,01 μg/ml), la pénétration active subsiste, mais diminuée; l'écart avec le témoin augmente avec la durée d'incubation. Nous n'avons pas étudié l'effet de concentrations supérieures à 10 μg/ml qui représentent une concentration déjà bien supérieure à celle permettant d'obtenir des effets pharmacodynamiques *in vivo*.

L'addition de glucose (« glycémie » : 3 g ‰) permet d'observer un effet mesurable pour des *c* (*k*ST) de l'ordre de 0,005 μg/ml après incubation prolongée (9 h à 37°) (*fig.* 2).

Des conditions expérimentales identiques nous ont permis d'évaluer la concentration en ouabaïne dans le sang 15 mn après injection de 1/8e de milligramme *in vivo* chez des insuffisants cardiaques (valeur de l'ordre de quelques microgrammes par litre) (*fig.* 3 et 4) et de confirmer la rapide disparition du glucoside chez ces sujets. Nous pensons avoir, dans ces conditions, la possibilité d'explorer la circulation des glucosides cardiotoniques (étude en cours).

Au cours de ces recherches, les vitesses de glycolyse (hématies et plasma) ont été mesurées; elles sont identiques à celles des sangs témoins, ce qui est en accord avec la notion généralement admise d'une action *directe* des glucosides cardiotoniques sur le mécanisme transporteur [et non sur les phénomènes métaboliques de la glycolyse permettant son fonctionnement (1), (3)-(7), (15)]. Puisque V_D = Cte alors que *c* (*k*ST) est multiplié par 100, nous pensons que cette vitesse correspond à un effet maximal du glucoside. Or, en l'absence de *k*ST, la pénétration de K^+ se fait à raison

de 0,37 méquiv/l G. R./h à 37°. Si la diffusion observée en présence de *k*ST traduit un phénomène purement passif [tout au moins aux *c* (*k*ST) utilisées], nous pouvons penser que cette diffusion passive *persiste* en l'absence de *k*ST. Dans ces conditions, le métabolisme normal de l'hématie doit entraîner la pénétration active de 1,18 + 0,37 méquiv K^+/l G. R./h à 37° pendant que, dans le même temps, la diffusion passive appauvrit l'hématie de 1,18 méquiv. 1,55 méquiv/h représenterait le K^+ réellement échangé.

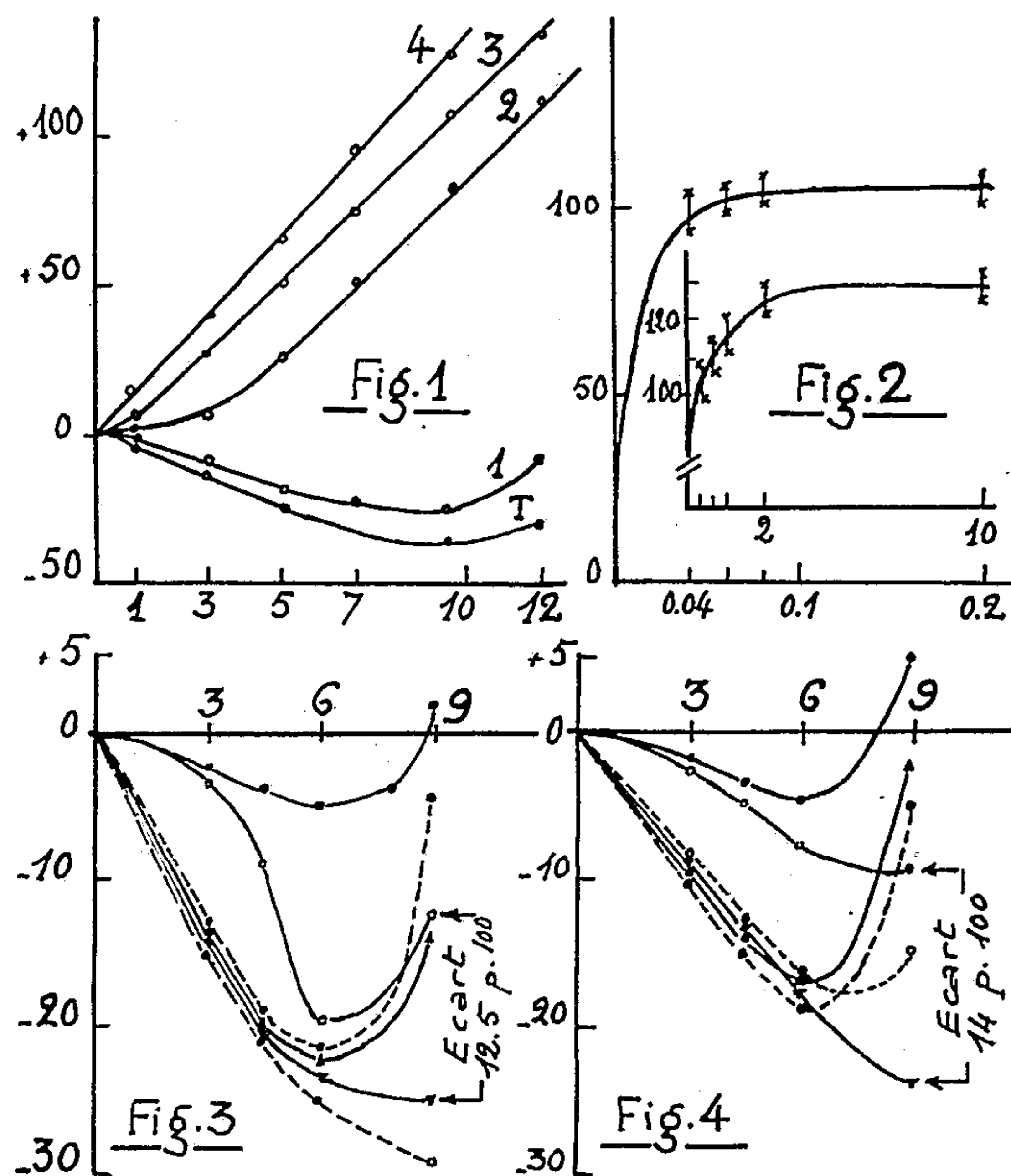


Fig. 1. — Conditions expérimentales : K_P initial = 5,6 méquiv ‰; volume globulaire = 40 %. En abscisses : temps en heures; en ordonnées : variations relatives de K_P en pour-cent par rapport à K_P initial pour différentes *c* (*k*ST) : 0,01 (courbe 1); 0,1 (courbe 2); 1 (courbe 3) et 10 µg/ml (courbe 4); la courbe T correspond au sang « témoin ».

Fig. 2. — Excès en pour-cent (ordonnées) de K_P du sang additionné de *k*ST à diverses concentrations (abscisses) par rapport à K_P du sang témoin.

Fig. 3 (M. Be..., J.) et Fig. 4 (Mme Eu..., S.).

En abscisses : temps en heures; en ordonnées : variations relatives de K_P en pour-cent par rapport à K_P initial.

Les courbes ▲-▲-▲, ●-●-●, ●...●...● correspondent respectivement à trois échantillons de sang prélevés avant, 15 mn après et 24 h après 1/8e de milligramme d'ouabaïne *in vivo*.

Les courbes ▼-▼, O-O, O...O correspondent aux trois échantillons précédents additionnés de glucose [« glycémie » : 3,50 g ‰ (*fig.* 3) et 2,54 g ‰ (*fig.* 4)]. Les volumes globulaires moyens, pour les trois échantillons, étaient de 56 ± 2 % (*fig.* 3) et de 45 ± 2 % (*fig.* 4).

Cette valeur, très comparable à celles obtenues en utilisant ^{42}K, leur est cependant toujours inférieure de 20 à 30 °/₀₀; ceci pourrait signifier qu'une partie du transfert actif du K^+ échappe à l'action du glucoside. Une pareille concordance est en faveur de l'hypothèse précédente : les transports actif et passif sont des phénomènes additifs ou séparables; ils intéressent des zones différentes de la membrane. Les récents travaux de Post et coll. ([16]), ([17]) confirment la même hypothèse.

Les travaux de Gardos ([18]) et de Giustina ([19]) font suggérer que la diffusion du K^+ globulaire serait un phénomène actif [Solomon ([8])]. Nos résultats sont tels que, sans vouloir émettre d'autres hypothèses sur le mécanisme d'action du *k*ST, nous ne croyons pas qu'on puisse retenir une action du *k*ST sur la diffusion *hors* de l'hématie qui reste un phénomène essentiellement passif.

(1) H. J. Schatzmann, *Helv. Physiol. Acta*, 11, 1953, p. 346.
(2) A. Wollenberger, *Experientia*, 10, 1954, p. 311.
(3) J. B. Kahn et G. H. Acheson, *J. Pharmacol. exp. Therap.*, 115, 1955, p. 305.
(4) I. M. Glynn, *J. Physiol.*, 128, 1955, p. 56 P.
(5) C. R. B. Joyce et M. Weatherall, *J. Physiol.*, 127, 1955, p. 33 P.
(6) A. K. Solomon et G. L. Gold, *J. gen. Physiol.*, 38, 1955, p. 371.
(7) I. M. Glynn, *J. Physiol.*, 136, 1957, p. 148.
(8) A. K. Solomon, T. J. Gill et G. L. Gold, *J. gen. Physiol.*, 40, 1957, p. 327.
(9) P. Lundsgaard-Hausen, *Arch. exp. Pathol. Pharmakol.*, 231, 1957, p. 577.
(10) F. Sulser et W. Wilbrandt, *Helv. Physiol. Pharmacol. Acta*, 15, 1957, p. C 37.
(11) W. Wilbrandt, *Pharm. Acta helv.*, 33, 1958, p. 485.
(12) H. A. Kunz et F. Sulser, *Experientia*, 13, 1957, p. 365.
(13) P. Crastes de Paulet et A. Crastes de Paulet, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 2191.
(14) P. Crastes de Paulet, A. Crastes de Paulet et P. Bouyard, *Ibid.*, 150, 1956, p. 1607.
(15) W. D. Love et G. E. Burch, *J. Lab. clin. Med.*, 337, 1953, p. 1953.
(16) R. L. Post et P. C. Jolly, *Biochim. Biophys. Acta*, 25, 1957, p. 118.
(17) R. L. Post et C. R. Merritt, *IVe Congr. int. Biochim.*, 6, 1958, Vienne, p. 75.
(18) G. Gardos, *Acta Physiol. Hungar.*, 10, 1956, p. 185.
(19) G. Giustina, P. Mombelloni et G. Cavagna, *Minerva medica*, 50, 1959, p. 496.

(*Laboratoire de Chimie biologique et Laboratoire de Physiologie appliquée et Pharmacodynamie, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Métabolisme de grains de gel de silice après injection intraveineuse chez le Lapin, suivi à l'aide du radiosilicium* ^{31}Si. Note de MM. **René Michon** et **Marius Chemla**, présentée par M. Léon Binet.

Le gel de silice, pas ou peu chauffé, insoluble dans l'eau, s'élimine en quantité appréciable par l'urine et par l'intestin; les grains fins sont rapidement retenus par le foie. Le gel de silice reste d'autant mieux dans les organes et surtout dans le foie et les poumons, que les grains ont été portés à une température d'autant plus haute. La bile ne contient jamais de silice.

Après avoir cherché à préciser le métabolisme de la silice et de certains silicates (1) (2), injectés chez le Lapin par voie intraveineuse, nous avons voulu étudier la répartition, la fixation et l'élimination éventuelles de poussières de gel de silice administrées au même animal et par la même voie, en fonction de la structure des grains et en fonction du temps de séjour dans l'organisme.

Nous avons continué d'utiliser comme indicateur le radiosilicium ^{31}Si obtenu par irradiation à la pile atomique de Châtillon.

Préparation du gel de silice. — Du silicate de sodium, en solution diluée, est précipité par de l'acide chlorhydrique; le gel obtenu est floculé par évaporation à sec, puis lavé par décantation et séparé au moyen de centrifugation; les lavages et séparations sont effectués jusqu'à disparition complète du sodium détecté au photomètre à flamme; ce gel est enfin séché une nuit à 200°, broyé et tamisé.

Un fractionnement par sédimentations successives discontinues, dans de l'eau physiologique, permet d'obtenir les types de suspensions suivantes :

1° Des suspensions dites de « gros grains » dont le diamètre est de l'ordre de 20 à 30 μ, obtenues après un temps de sédimentation de 30 mn.

2° Des suspensions dites de « grains moyens » dont le diamètre est de l'ordre de 2 à 5 μ (liquide surnageant après un temps de sédimentation de 1 h).

3° Des suspensions dites de « grains fins » constituées principalement de particules de 1 μ avec quelques particules de 2 à 5 μ, obtenues après sédimentation par centrifugation.

En réalité, une suspension donnée contient toujours une petite proportion de grains de diamètre très différent du diamètre moyen.

Mode opératoire. — Un volume connu de suspension est injecté dans la veine marginale du lapin. Puis, après un temps de séjour variable de 30 mn à 5 h, l'animal est sacrifié. La période de décroissance de ^{31}Si (2,62 h) ne permettait pas un séjour plus long.

Les organes essentiels sont prélevés et un fragment de chaque en est séparé, pesé et calciné. Les radioactivités des cendres sont mesurées au

compteur et comparées à celles d'étalons correspondant à une quantité connue de silice. La teneur en silicium des organes en est déduite.

Résultats.

Expériences.		Dose injectée (mg).	Temps de séjour.	Silice. Foie.	Poumons.	Reins.	Rate.	Urine.	Intestins.
				Gel de silice non chauffé.					
Gros grains.	n° 15...	39	40 mn	2,43	51	0,5	<0,1	7,95	–
	n° 11...	88,25	3 h 15 mn	0,016	25,8	0,037	<0,001	8,2	–
Grains moyens et fins.	n° 16...	32,1	45 mn	21,6	18,35	0,9	~0,4	6,9	~5
	n° 12...	57,5	3 h	16,2	7,08	0,5	0,5	7,5	–
	n° 18...	24,8	3 h 35 mn	14,7	10,05	0,34	1,5	23,7	~5
Grains fins.	n° 17...	10,45	3 h 50 mn	42,1	3,35	0,23	1,2	7,35	~5
				Gel de silice chauffé.					
Grains moyens et fins chauffés 700-800°.	n° 30...	11	20 mn	30	26,8	0,55	1,1	1,2	≠5
	n° 28...	16	30 mn	11,3	41	1,05	0,85	1,1	~5
	n° 31...	11	4 h	30	9,5	0,3	2	4,6	≠5
	n° 29...	16	4 h 25 mn	10,9	16,05	0,53	0,4	5,4	~5
Grains fins chauffés à 1400°.	n° 32...	2,25	30 mn	62	3,7	0	1,65	0	0
	n° 33...	2,25	4 h 50 mn	66	4,7	0	2	0	0

N. B. — Les chiffres dans les viscères représentent le pourcentage de silice par rapport à la quantité injectée.

Les résultats ainsi obtenus sont portés dans le tableau ci-dessus et permettent de tirer les conclusions suivantes :

Gel de silice non chauffé. — 1° A partir de suspension de « gros grains » (expériences n°s 11 et 15), les poumons retiennent 50 % de la quantité injectée dans les 30 mn qui suivent l'injection; puis, 2 h 30 mn après, il n'en reste que 25 %. Par ailleurs, la silice est disséminée. L'élimination urinaire est rapide.

2° A partir de suspension composée de « grains moyens » et de « grains fins » (expériences n°s 12, 16, 17 et 18), les poumons et le foie retiennent, chacun, environ 20 % de la quantité injectée; il en est éliminé une grande quantité par l'urine et une quantité un peu plus faible par l'intestin.

L'expérience n° 17 a montré que si la suspension est constituée seulement de grains fins, la majeure partie de la silice est fixée par le foie et la dose restante est disséminée.

La bile ne contient jamais de silice.

Gel de silice chauffé. — 1° A partir de suspension de grains moyens et fins chauffés entre 750 et 800° (expériences n°s 28, 29, 30 et 31), les grains apparaissant d'un diamètre au-dessus de 4 μ sont retenus dans les poumons; ils s'éliminent ensuite par l'urine; le foie retient la plupart des grains de diamètre inférieur à 4 μ et ne les élimine pas.

2° A partir d'une suspension de « grains fins » chauffés à 1340° (expériences n°s 32 et 33), le foie retient une grande quantité de la silice qui ne s'élimine pas, l'autre partie est disséminée et il n'en est pas retrouvé dans les reins ou l'urine.

Dans ces résultats, deux points nous ont paru importants :

a. Tout d'abord les expériences montrent une élimination du gel de silice, non ou peu chauffé, faible mais nette par l'intestin, plus importante par l'urine alors que ce gel est insoluble dans l'eau.

b. Le gel de silice reste d'autant mieux retenu par les organes, et surtout par le foie et les poumons, donc d'autant moins éliminable qu'il a été chauffé à des températures d'autant plus hautes; lorsqu'il est porté à une température de l'ordre de 1300 ou 1400° C, son comportement devient semblable à celui du quartz.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1809.
(2) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2194.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 25 m.

R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 NOVEMBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **R. T. Hill**, Secrétaire exécutif de la Section d'études endocrinologiques de la Division des dons pour la recherche du Département de la Santé, l'Éducation et le Bien-être des États-Unis d'Amérique, signale que divers produits hormonaux peuvent être mis gracieusement à la disposition des chercheurs par ce Service.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Arthur Birembaut. *L'industrie du pétrole au XIX*e *siècle* (1780-1900).

2° Inspection générale des Mines et de la Géologie. *Recherche géologique et minérale en Polynésie française.*

3° Dimitrij Andrusov. *Geológia československých Karpát.*

4° Université Ivan Franko (Lvov). *Rost rasteniï* (*Croissance des végétaux*) (Documents d'un symposium sur la physiologie et l'écologie de la croissance des végétaux, tenu à Lvov du 2 au 10 juin 1958).

5° Evgeniï Konstantinovitch Lazarenko. *Kours mineralogiï.* Tome I.

6° *Structural geology of the Dryden and Harford quadrangles, New York,* by Robert G. Sutton.

7° *Contemporary Physics, A Journal of interpretation and review.* Volume I, n° 1.

8° Universités V. Babes et Bolyai, Cluj. *Buletinul* (en langue roumaine) et *Közlemények* (en langue hongroise). Série des sciences naturelles, Volume I, nos 1-2.

ÉLECTIONS, COMMISSIONS, PRÉSENTATIONS, DÉLÉGATIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Frédéric Bremer** et **Robert de Vernejoul** sont élus Correspondants pour la Section de Médecine et

Chirurgie en remplacement de MM. *Jean Giaja* et *Louis Gallavardin*, décédés, et M. **Hugh L. Dryden**, Correspondant pour la Section de Mécanique, en remplacement de M. *Louis Roy*, décédé.

M. **François Albert-Buisson**, Chancelier de l'Institut, signale qu'au cours de sa dernière Assemblée générale, l'Institut a décidé la création d'une **Commission permanente de sauvegarde du patrimoine naturel de la France**, qui aura pour mission de faire, au nom de l'Institut, les démarches nécessaires pour s'opposer à toute atteinte à ce patrimoine. Cette Commission comprendra, sous sa présidence, un délégué de chacune des Académies. Il prie l'Académie des sciences de choisir son représentant. M. **Roger Heim** est désigné.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ÉCONOMÉTRIE. — *Sur la répartition des revenus.*
Note de M. **Maurice Fréchet.**

On compare deux modes de réhabilitation partielle de la loi de Pareto.

La loi de Pareto fournit un excellent exemple de la nécessité des mathématiques dans certains domaines de la science économique. La comparaison de la répartition des revenus en différents pays ou à différentes époques ne pouvait guère être faite de façon précise avant l'emploi des logarithmes dans cette répartition.

On sait que, d'après Pareto, si N_x est le nombre des revenus supérieurs à x, on a approximativement

$$N_x = \frac{A}{x^\alpha},$$

A, α étant des nombres positifs, par suite, la représentation en coordonnées logarithmiques

$$\log N_x = \log A - \alpha \log x$$

sera une droite, ce qui facilite énormément les comparaisons.

Malheureusement, l'approximation de cette formule à la réalité n'est bonne que pour les revenus gros ou moyens (précisément ceux qui sont des revenus déclarés, les seuls connus du temps de Pareto). Non seulement la formule n'est pas bonne pour les petits revenus, mais elle est même dans ce cas, totalement inadmissible, la « densité » des revenus tendant d'après cette formule vers l'infini quand le revenu tend vers zéro alors qu'en réalité elle tend vers zéro et même devient nulle en dessous du minimum vital.

On a donc cherché des formules évitant ce défaut, comme la formule dite parfois log-normale. Ces formules sont entièrement distinctes de la formule de Pareto.

On doit cependant signaler deux formules qui réhabilitent (partiellement) la loi de Pareto pour les revenus moyens ou gros et s'en écartent tout à fait pour les plus petits revenus. Nous en avons présenté une en 1939 [1]. La présente Note a été suscitée par l'apparition d'une seconde formule (dite de Pareto-Lévy), récemment proposée pour la répartition des revenus par M. Benoit Mandelbrot dans ces *Comptes rendus* [2].

Nous voudrions montrer ici que ces deux formules ont chacune des avantages et des inconvénients.

La formule proposée par Benoit Mandelbrot présente plusieurs avantages qui ont été indiqués par lui dans sa Note. En outre, possédant une constante de plus que la mienne, elle a de ce fait une plus grande souplesse.

Elle a l'inconvénient de donner une probabilité — peut-être petite —, mais, en tout cas positive, pour des revenus négatifs (inconvénient qu'elle partage avec la loi de Laplace dite normale).

Ma formule a été obtenue comme pour la loi log-normale en appliquant la loi des erreurs d'observation, non pas au revenu mais à son logarithme, procédé qui la met en relation avec la notion de « fortune morale » due à Bernoulli. Seulement, pour la loi log-normale, on prend pour la loi des erreurs d'observation la loi dite normale, c'est-à-dire la seconde loi de Laplace, alors que, pour ma formule, on emploie la première loi de Laplace. Le résultat est le suivant. Pour les revenus supérieurs au revenu médian, on retrouve *exactement* la loi de Pareto. Pour les revenus inférieurs on a une formule assez analogue, mais où l'exposant négatif devient positif

$$N_0 - N_x = A x^{\alpha}.$$

L'avantage de ma formule est qu'elle est beaucoup plus simple de forme et par conséquent qu'on en obtiendra plus facilement les coefficients à partir de données numériques. On notera simplement que, pour les revenus supérieurs à la médiane, la formule proposée par M. B. Mandelbrot n'est qu'approchée de celle de Pareto.

Au désavantage, au moins provisoire, des deux formules, on observera que les statistiques des petits revenus sont rares et que celles qui existent découpent l'échelle des petits revenus en un trop petit nombre de tranches. De sorte qu'il est, au moins actuellement, difficile de vérifier si l'une ou l'autre (ou les deux) donnent une approximation satisfaisante pour les petits revenus.

Remarque. — On nous permettra de rappeler que nous avons proposé [3] une méthode générale toute différente des précédentes pour approcher la répartition des revenus à partir d'hypothèses plus proprement économiques.

(1) *Revue Inst. Internat. Stat.*, 1939, p. 32-38.
(2) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 613.
(3) *Revue Inst. Internat. Stat.*, 1945, p. 16-32.

HYDRAULIQUE. — *Similitude des seuils déversants à fente aspiratrice.*
Note de MM. **Léopold Escande** et **Fabien Sananès**.

Vérification sur modèles à grande échelle des résultats obtenus dans l'étude des seuils circulaires munis d'une fente aspiratrice.

L'étude des seuils déversants circulaires comportant une fente aspiratrice, faite sur des petits modèles de laboratoire, avait permis de mettre en évidence les caractéristiques principales du fonctionnement de ces seuils et de dégager des lois empiriques permettant de relier facilement les conditions de fonctionnement aux caractéristiques géométriques des seuils : rayon de courbure en crête et inclinaison du parement aval sur l'horizontale.

L'intérêt que ces seuils peuvent présenter à l'échelle industrielle implique que l'aspiration soit faite par gravité, les tuyaux d'aspiration débouchant sous le niveau aval. Nous avons voulu vérifier les lois de la similitude du déversement en nous plaçant dans ces conditions et éprouver sur des modèles à grande échelle la validité des hypothèses envisagées. Les deux modèles ont pour caractéristiques principales :

Caractéristiques.	Modèle 1.	Modèle 2.
Rayon du seuil circulaire, R(cm)............	3,75	7,5
Inclinaison du parement aval sur l'horizontale.	45°	45°
Hauteur de pelle, P(cm)....................	105	210
Largeur de la fente, e(cm)..................	1,5	3
Diamètre des tuyaux d'aspiration Φ(cm)......	7,5	15
Nombre de tuyaux d'aspiration..............	1	4
Largeur du modèle, L(cm).................	50	400

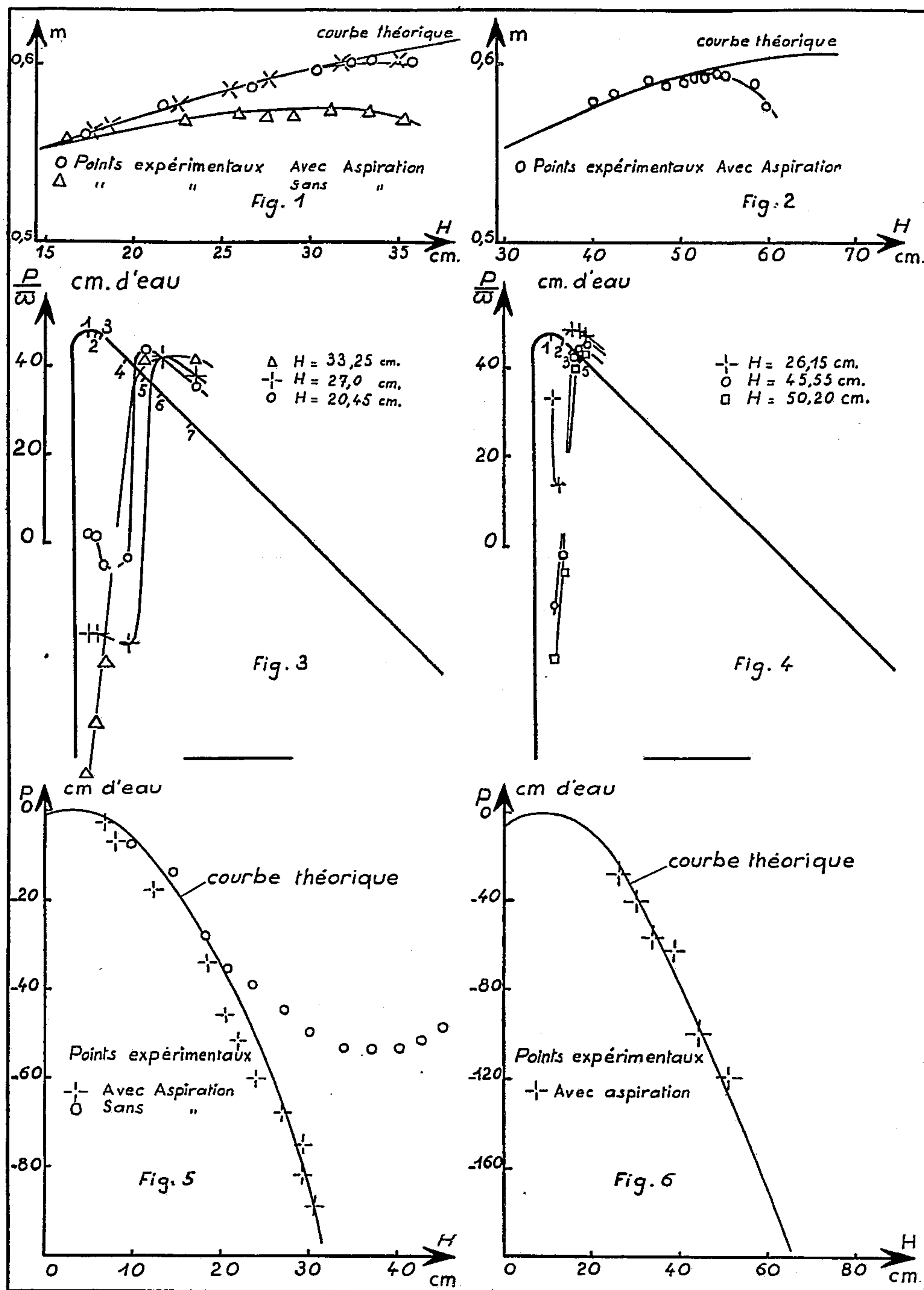
L'aspiration étant obtenue par gravité, nous ne pouvons agir sur le débit d'aspiration qui résulte directement des conditions d'écoulement.

Dans ces conditions, nous avons déterminé les variations du coefficient de débit en fonction de la charge. Les résultats expérimentaux sont portés sur les figures 1 et 2. Sur les mêmes figures, nous avons tracé les courbes déterminées à partir des formules semi-empiriques mises en évidence à propos de l'étude sur petit modèle [1]. Les points expérimentaux se groupent bien sur ces courbes jusqu'au moment où apparaît le décollement, moment qui obéit au critère de changement de forme précédemment mis en évidence [2].

Les relevés de pression effectués sur les deux modèles montrent qu'en faisant croître la charge, la dépression maximum se déplace de la fente vers la crête du seuil, le parement plan étant toujours en pression (*fig.* 3 et 4).

Nos études précédentes [1] ont montré qu'on peut déterminer la dépres-

sion en crête du seuil à partir des éléments géométriques. Nous avons porté sur les figures 5 et 6 les courbes ainsi calculées et les résultats expérimen-



taux. Les points expérimentaux suivent bien l'allure des courbes empiriques mais lorsque le décollement intervient, la dépression en crête devient inférieure à celle qui est déterminée par le calcul.

Ces expériences montrent que la similitude de Reech Froude se vérifie très bien dans la comparaison des deux grands modèles qui sont entre eux dans le rapport 1/2. Les formules d'extrapolation établies à partir des expressions effectuées sur les modèles de très petites dimensions se vérifient très exactement pour les coefficients de débit et les dépressions jusqu'à l'apparition du décollement.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1262.
(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 735.

MYCOLOGIE. — *Nouvelle contribution à la connaissance des Psilocybes hallucinogènes du Mexique.* Note de MM. **Roger Heim** et **Roger Cailleux.**

Notre expédition de 1959 a permis de confirmer le polymorphisme du *Psilocybe cærulescens*, la large extension du *Ps. mexicana*, l'existence du *Ps. yungensis* dans la forêt ancienne montagnarde du pays mazatèque, et celle du *Ps. Hoogshageni*. Une espèce nouvelle, *Ps. fagicola*, de la stirpe *cordispora*, a été découverte dans la hêtraie à *Fagus mexicana* et la forme sauvage du *Ps. semperviva* caractérisée.

En compagnie de R. Gordon Wasson, de Guy Stresser-Péan et, en partie, de Walter S. Miller, nous avons entrepris, en juillet-août 1959, une expédition dans le Mexique méridional et oriental, la troisième pour l'un de nous (R. H.), en vue d'y étudier à nouveau les Macromycètes de la flore méso-américaine et d'y poursuivre des prospections d'ordre ethnologique et taxinomique relatives aux Psilocybes hallucinogènes sur lesquels une série de Notes et Mémoires ont été publiés précédemment ([1]) par R. G. Wasson et par l'un de nous (R. H.), seuls ou en collaboration, depuis 1956 et, d'autre part, postérieurement à nos premiers travaux, par R. Singer et Al. H. Smith ([2]). Nos excursions ont été entreprises en pays mazatèque (environs de Huautla de Jiménez, Rio Santiago, San Bernardino), et mixe occidental (Zacatepec, Cotzocón), également dans l'Est de la province de Hidalgo, aux confins du pays huastèque (Zacualtipán), et enfin à l'extrême Nord de la province de Puebla (Necaxa). La présente Note préliminaire met en évidence les résultats mycologiques essentiels, propres aux Agarics hallucinogènes de ce nouveau voyage.

La découverte des *Psilocybe mexicana* Heim et *cærulescens* Murr. dans les bois de pins de la région de Necaxa, au Sud de Tuxpan, nous prouve que ces espèces ne sont pas seulement prairiales ou paléicoles : la première vient le plus souvent dans les prés humides ou dans les terres à maïs, mais elle peut être également sylvestre, comme nous le prouvaient déjà les récoltes de S. Hoogshagen, provenant — en pays mixe oriental — du voisinage des bois de pins et de chênes; les caractères physionomiques et microscopiques des carpophores de nos récoltes sylvestres concordent avec les précédentes; les spores mesurent (7-) 8-10 (-11) × 6-7 × 5,2-6,5 (-7) μ.

Il en est de même du *Ps. cærulescens* qui, sous sa variété *Mazatecorum* Heim n'a été recueilli jusqu'ici par nous que « dans la terre mêlée de débris organiques provenant de la décomposition de la paille de canne et dans la bagasse elle-même ». Les caractères de cette forme ont été précisés avec détail précédemment; mais, depuis, le *Ps. cærulescens* a été trouvé dans un bois de pins, près d'un sentier, dans la région de Necaxa, le 14 août 1959. Ses spores mesurent (6-) 7-9 × 4,8-7 × 4,3-5,5 μ. Ce champignon paraît très proche du type, provenant de l'Alabama : aucun indice de voile appen-

diculé, chapeau bombé-umboné, lames moins étroites. Il s'apparente aux échantillons récoltés en pays mixe par R. G. Wasson lors de notre même expédition, à San Pedrito Ayacaxtepec, beaucoup plus clairs — jaune pâle —, mais à spores de mêmes dimensions : $6,7\text{-}9 \times 5\text{-}6,4 \times 4,3\text{-}4,8\ \mu$. Il résulte de nos investigations de 1959 que l'espèce *cærulescens* est fort variable, que le type nord-américain, retrouvé au Mexique, en localités boisées, est quelque peu distinct des autres formes : *Mazatecorum*, plus luxuriante, à voile appendiculé et péripédiculaire persistant, croissant sur bagasse de canne à sucre, au chapeau à profil labriforme, *ombrophila*, à pileus plus sombre, pelliculaire, venant sous les caféiers, *nigripes* avec un pied violacé, un chapeau à reflets métalliques, un voile ne guêtrant pas le stipe. Les remarques précédentes de l'un de nous (R. H.) sont ici confirmées.

Nos prospections au Nord de Pachuca, immédiatement au Sud de Zacualtipán, nous ont conduits jusqu'à la remarquable forêt de Zacatlamaya, à *Fagus mexicana* Max. Martinez [3], sur le rebord du plateau de la Sierra Madre orientale, vers 1850 m d'altitude. Cette formation est la plus méridionale de toutes les hêtraies du continent américain et l'un des deux seuls bois à *Fagus* de quelque importance qui subsistent au Mexique. C'est là, sur débris humiques, brindilles, feuilles décomposées, au voisinage immédiat des hêtres, morts ou vivants, que nous avons pu recueillir en abondance une espèce nouvelle, et évidemment hallucinogène, de *Psilocybe* du groupe des *Cærulentes* Sing., que nous appellerons *fagicola* et dont la description est la suivante :

Chapeau atteignant 18 mm de large, galériculé, à l'état adulte en cloche régulière un peu plus haute que large, non orbiculaire en plan, mais à bord irrégulier, crénelé, lobulé, sinué; strié-soyeux, bistre, brun chocolat foncé, ou noir avec reflet lilas dans la partie supérieure, et à la fois ocre et vert dans la moitié inférieure striée; très hygrophane, par dessiccation ocre brunâtre, jaune de Naples, fauve, ou gris à reflet vert, souvent plus vert qu'à l'état imbu, toujours noir bleu, vert ou pourpre noir sur la haute *papille* sommitale conique, étroite, petite, mais très apparente (haute de 1 à 2,2 mm); marqué en cours de dessiccation par des stries et marbrures radiales caractéristiques sur la moitié ou les 3/4 du rayon, restant brun bistre, séparées par des plages pâles à tonalité rose, la marge demeurant plus claire; *chair* très mince et ocracé sale, subtranslucide, d'un crème nuancé d'un reflet bleu vert au centre, celle de la papille restant bleu noir.

Pied relativement très long et grêle, de 7-9,5 cm de haut sur 0,7-2 mm d'épaisseur, régulièrement cylindrique, raide ou à peine sinueux, plus irrégulier et ondulé vers le bas où il s'élargit assez brusquement, devient noir purpurin et reste enrobé de fins débris de mousses, de feuilles et de fibres ligneuses; le fond est de teinte brun ocre roux, plus clair — crème rosé — en haut, plus foncé et plus pourpre au milieu, entièrement couvert sur sa plus grande longueur de ponctuations blanches, distantes, qui s'allongent

de plus en plus vers le bas, entremêlées de fibres brun noir; creux, sa cavité régulière est entourée d'un voile médulleux blanc; *chair* très fibreuse, ocracée et, dans l'épaisseur du revêtement, brun ocre foncé.

Le sectionnement de la *chair* dégage, à la base du pied seulement, une odeur de farine proche de celle du *Ps. mexicana*; le gaïac produit rapidement une réaction bleu vert.

Lamelles épaisses, assez nombreuses et étroites, à peine adnexées; à arête irrégulière, non fimbriée mais largement et inégalement crénelée, blanche, parfois noire sur un tranchant seulement; d'abord, sur les faces, blanches à reflet glauque, puis gris violeté, pourpre violeté, enfin violet noir; accompagnées de deux séries de lamellules.

Spores de 4,5-6 (-7) × 4,3-5-5,5 (-6) × 3,3-4 μ, petites, lenticulaires-trigones, subcordiformes-losangiques, quelque peu asymétriques par rapport à un axe en profil frontal, obovales en profil dorsiventral, à appendice hilaire peu visible, à pore germinatif ample (± 1,5 μ), à membrane quintuple épaisse de 0,8-0,9 μ; à contenu ocré clair. *Basides* petites, cylindracées, de 5,5-6,5 μ de large, légèrement resserrées au plan médian, tétraspores. *Poils cystidiformes d'arête* allantoïdes-effilés, petits, terminés en quille et parfois par un globule atteignant 12 μ de diamètre, sensible au bleu coton C 4 B.

Les *cultures pures* (de 35 jours, sur maltéa 2 %) rappellent vivement celles du *Ps. yungensis* : mycélium hyalin rare, formé d'hyphes filiformes fréquemment bouclées et très souvent enroulées en spirales, hyphes variqueuses renflées en réservoirs globuleux ou allongés, accompagnées de masses celluleuses, hyphes piliformes à membrane épaisse et colorée (comme pour *Ps. yungensis*), hyphes acrémoniformes hyalines, rares.

Comme on le voit, ce champignon ressemble physionomiquement au *Ps. mexicana*, anatomiquement et en culture au *Ps. yungensis*.

Deux autres espèces du même groupe que l'un de nous (R. H.) a appelé *cordispora*, caractérisé par de petites spores plus ou moins lenticulaires, ont été retrouvées en abondance : le *Ps. Hoogshageni* Heim, avec sa longue papille piléique souvent arquée, dans la région de Huautla de Jiménez, sur la terre à l'emplacement d'anciens dépôts de bagasse, et, d'autre part, le *Ps. yungensis* Sing. et Sm., sur troncs morts et décomposés, dans la forêt primitive d'altitude de Rio Santiago (vers 1450-1550 m d'altitude) où R. G. Wasson l'avait recueilli l'année précédente [4]. Cette dernière espèce lignicole, plus petite que les autres Psilocybes psychotropes, provoque les mêmes symptômes hallucinatoires, et cependant il est à remarquer que, d'après les analyses répétées de A. Hofmann, elle ne renferme pas trace de psilocybine ni de psilocine.

Un dernier problème a pu être résolu au cours de notre excursion au Rancho del Cura, dans la région de Huautla de Jiménez, où, dans les champs de maïs, nous avons récolté à la fois le *Psilocybe mexicana* et une forme physionomiquement très proche de celui-ci dans laquelle nous

croyons voir l'espèce *sempervivа* Heim et Cailleux, obtenue à Paris depuis 1957 au Laboratoire, sur composts, à partir d'une sporée provenant d'un spécimen identifiable au *mexicana*. La forme sauvage du *sempervivа* diffère cependant notablement par sa physionomie et ses caractères macroscopiques des souches 16 et 46 obtenues précédemment sur composts, mais les spores, de 6-8,5×5-6,5×4,3-5,8 μ, et les cystides faciales, largement fusoïdes et à contenu réfringent, correspondent identiquement à celles de l'échantillon sauvage, récolté en 1956, d'où proviennent les souches domestiquées mutantes (5).

(1) *Voir* le détail de celles-ci dans l'Ouvrage d'ensemble : R. HEIM et R. G. WASSON, *Les Champignons hallucinogènes du Mexique*, Paris; *Arch. Mus. Nat. Hist. Nat.*, 7e série, 6, 1958 (février 1959).

(2) R. SINGER et Al. H. SMITH, *Mycol.*, 50, 1958, p. 239, 262.

(3) M. MARTINEZ, *Ann. del. Inst. de Biologia*, 11, no 1, Mexico, 1940, p. 85.

(4) R. HEIM, *Arch. Mus. Nat. Hist. Nat.*, 7e série, 6, 1958, p. 163, 167, 171.

(5) R. HEIM et R. CAILLEUX, *Rev. de Myc.*, 23, 1958, p. 352; *Arch. Mus. Nat. Hist. Nat.*, 7e série, 6, 1958, p. 233.

ZOOLOGIE. — *Maturité précoce et polymorphisme des femelles de certains Oxycéphalides, Crustacés Amphipodes pélagiques.* Note (*) de M. **Louis Fage.**

Nous devons au riche matériel récolté au cours des Expéditions du « Dana » et mis à notre disposition d'avoir pu étudier le curieux polymorphisme que présentent les femelles de certaines espèces d'Oxycéphalides et, en particulier, celles du *Cranocephalus scleroticus* et des *Oxycephalus piscator* et *clausi*. Dans ces trois espèces, les femelles peuvent arriver à maturité et opérer leur première ponte à des tailles très différentes. On trouve des *Cranocephalus* ovigères mesurant 5,8 mm et d'autres, de grande taille, dont les ovaires sont encore au repos et qui pondront seulement à 14 et 15 mm. Pour l'*Oxycephalus piscator* la première ponte peut intervenir dès la longueur de 10 mm, alors qu'on trouve des femelles non encore adultes ayant dépassé 20 mm. Même observation concernant l'*Oxycephalus clausi*.

Pour les mâles, dont la première maturité est d'ailleurs nettement marquée par le complet développement des secondes antennes, celle-ci se produit avec des écarts de taille au moins aussi considérables puisqu'on trouve des mâles adultes de 7 à 16 mm chez le *Cranocephalus*, de 11 à 27 mm chez les *Oxycephalus piscator* et *clausi* dont de nombreux mâles, bien que jeunes encore ou subadultes, atteignent déjà 20 à 21 mm.

Il existe donc, chez ces différentes espèces, des mâles et des femelles précoces et d'autres dont la maturité ne se produit que beaucoup plus tard.

Ce qu'il y a de remarquable c'est que la morphologie, et spécialement la morphologie céphalique des uns et des autres, est nettement différente. Les femelles précocement ovigères de ces trois espèces ont la tête fortement dilatée et élevée au niveau des yeux. Les grandes femelles au contraire, ont la tête régulièrement allongée, le profil dorsal se continuant sur le même plan que celui du corps. Mais tandis que chez *Cranocephalus*, il s'agit là d'une modification temporaire qui affecte seulement les jeunes adultes des deux sexes et s'atténue avec l'âge, chez les *Oxycephalus piscator* et *clausi* seules les femelles précoces sont touchées par ces modifications qui deviennent irréversibles; comme frappées d'un arrêt de croissance à partir de leur première maturité, elles restent figées dans leur petite taille sous cette forme singulière.

Il existe donc chez ces *Oxycephalus* deux sortes de femelles morphologiquement et physiologiquement distinctes auxquelles correspondent des mâles assortis à leur taille. Quelle interprétation peut-on donner de ce polymorphisme lié à la maturité plus ou moins précoce des individus ?

Il faut noter, tout d'abord, que cette précocité ne se produit pas avec une égale fréquence dans tous les océans. Qu'il s'agisse des *Streetsia challen-*

geri et *porcella*, du *Calamorhynchus pellucidus*, du *Glossocephalus milne-edwardsi*, du *Cranocephalus scleroticus*, des *Oxycephalus*, il est remarquable que c'est en Indo-Malaisie et dans l'océan Indien qu'on trouve les adultes les plus précoces. Si l'on ne les rencontre pas uniquement dans cette région, c'est seulement là que toutes les espèces sont représentées par des adultes de plus faible dimension.

Or, si l'on analyse les conditions de milieu qui déterminent leur distribution à travers les océans, on constate, pour les espèces qui ne sont pas remarquablement tolérantes et indifféremment répandues dans les zones tropicales et subtropicales de toutes les mers, leur préférence pour les eaux, sans doute de température élevée, mais surtout de salinité modérée.

Ainsi, une des espèces les plus communes, le *Leptocotis tenuirostris* est particulièrement abondante dans l'Indo-Ouest-Pacifique, mais fait défaut dans la zone de salinité maximale de l'Atlantique (37-37,25 ‰) et en Méditerranée.

Le *Streetsia steenstrupi* disparaît de la surface dans l'océan Indien à l'Ouest du méridien de Ceylan, pour ne reparaître plus loin que sur les côtes africaines, mais à une profondeur où la salinité est encore à peine supérieure à 35 ‰. Il est également absent de l'Atlantique au Nord des Açores (36,5-36,8 ‰) et en Méditerranée.

Plus démonstratif encore est le cas des *Rhabdosoma*. Les *Rhabdosoma armatum* et *minor* peuplent l'Indo-Ouest-Pacifique; mais le premier est arrêté dans sa répartition par les plus fortes salinités qui règnent à l'Ouest du méridien de Ceylan et tous les deux manquent en Méditerranée, et s'opposent ainsi au *Rhabdosoma brevicaudatum* qui, ne pouvant franchir la barrière de faible salinité que dressent les eaux d'Indo-Malaisie entre le Pacifique et l'océan Indien, manque à ce dernier mais se retrouve en Méditerranée, en compagnie du *Rhabdosoma whitei*.

Il semble donc que toutes ces espèces sont particulièrement sensibles aux variations de la salinité. Or, on sait que dans la zone tropicale c'est en Indo-Malaisie et dans l'océan Indien que celle-ci est la plus faible et c'est là précisément que se rencontrent les adultes les plus précoces, les mâles et les femelles de plus petite taille. Bien plus, pour le *Streetsia porcella* nous avons montré que la première maturité peut être atteinte plus tôt dans l'Est Indien (à 8 mm pour les mâles et 8,5 mm pour les femelles) c'est-à-dire dans la partie la moins salée de cet océan, que dans l'Ouest Indien où nous n'avons trouvé aucun mâle adulte de moins de 9 mm et aucune femelle ovigère de taille inférieure à 11,2 mm.

On peut donc admettre que les températures élevées et les salinités relativement faibles, qui sont les caractéristiques les plus remarquables de ce secteur, sont particulièrement favorables à une maturité précoce des individus.

Mais, il faudrait aussi invoquer la plus ou moins grande richesse alimentaire des régions fréquentées. Nous ignorons malheureusement quels

organismes constituent la principale nourriture des Oxycéphalides. Étant donné la réduction extrême de leurs pièces buccales, le fait que leur tube digestif paraît toujours vide d'éléments reconnaissables, il est probable que ce sont les organismes les plus ténus du plancton (micro et nanoplancton) qu'ils recherchent. Or, d'après les estimations qui ont été faites, on sait que la fertilité alimentaire, c'est-à-dire l'abondance de la nourriture de base des petits animaux marins et des larves, est fort diverse suivant les océans : les eaux très pauvres n'ont que 10 cellules au centimètre cube, alors que dans les eaux très riches on en compte jusqu'à 50 000. Les parages Sud de l'Atlantique et la côte occidentale du continent Africain sont, parmi celles où ce maximum a été constaté, les régions les mieux pourvues à cet égard.

C'est pourquoi il est intéressant de noter que, pour un certain nombre d'Oxycéphalides, les individus les plus grands, les mieux développés ont été trouvés dans cette région de l'Atlantique. C'est le cas des *Oxycephalus piscator* et *clausi*, des *Streetsia challengeri* et *porcella*, du *Calamorhynchus*, du *Glossocephalus*, des *Rhabdosoma armatum* et *brevicaudatum*.

L'étude de cette fertilité élémentaire des océans est à l'ordre du jour et quand les documents réunis seront plus nombreux, il n'est pas douteux qu'ils fourniront des données de nature à éclairer bien des points de la distribution géographique des animaux marins.

(*) Séance du 2 novembre 1959.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Quelques résultats sur le dual d'un module de type fini sur un anneau commutatif et applications à l'étude des modules tels que leurs anneaux d'endomorphismes soient commutatifs.* Note de M. **Jean P. Lafon**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. A est un anneau commutatif à élément unité d'anneau total des fractions K. Si I est un idéal de A, $(I:I)$ désignera l'ensemble des $a \in K$ tels que $aI \subset I$. Si L(E) désigne l'anneau des A-endomorphismes d'un A-module E, on obtient :

Proposition 1. — *Si* I *contient un non diviseur de* o, $L(I) = (I:I)$.

Sous les hypothèses de la proposition; on déduit de celle-ci que L(I) est commutatif, que si A est intègre, il en est de même de L(I) et, enfin, que si A est intégralement clos, $L(I) = A$.

2. Rappelons que, si E est un A-module, le contre-module E′ de E est défini comme suit : c'est un L(E)-module à gauche, le groupe abélien sous-jacent étant le groupe E et le produit $u.x$ où $u \in L(E)$ et $x \in E$ étant défini par $u.x = u(x)$.

Proposition 2. — *L'anneau* L(E′) *des* L(E)-*endomorphismes du contre-module* E′ *de* E *coïncide avec le centre de* L(E),

d'où

Corollaire. — *Si* L(E) *est commutatif,* $L(E') = L(E)$.

Pour la recherche des A-modules E tels que L(E) soit commutatif, on peut se ramener par passage au contre-module au problème de trouver des A′-modules E′ tels que $L(E') = A'$, où $A' = L(E)$.

3. Nous supposons que A est *nœthérien* et E est un A-module de type fini. Le résultat suivant constitue une légère généralisation de lemmes de Rees (1) :

Lemme. — *Si* E *est un module de type fini fidèle sur l'anneau nœthérien* A, *la condition* $\mathrm{Hom}_A(E, F) = 0$ *pour un* A-*module* F *implique* $F = 0$.

Si E est un A-module tel que $L(E) = A$, E est fidèle; on sait, alors, qu'il existe $h : E \to A$, $h \neq 0$. Supposons qu'on puisse choisir h de telle sorte que $h(E)$ soit fidèle, comme le noyau $\ker(h)$ de h est invariant par tout endomorphisme de E, on a la suite exacte :

$$0 \to \mathrm{Hom}_A(E, \ker(h)) \to L(E) \to L(h(E)).$$

La fidélité de $h(E)$ implique, alors, puisque $L(E) = A$, $\mathrm{Hom}_A(E, \ker(h)) = 0$, soit $\ker(h) = 0$. On en déduit :

THÉORÈME. — *Si* E *est un module de type fini sur l'anneau commutatif nœthérien* A *tel que* $L(E) = A$, *les assertions suivantes sont équivalentes :*

1° E *est isomorphe à un idéal de* A.

2° *il existe* $h: E \to A$ *tel que* $h(E)$ *soit fidèle.*

Ceci nous fournit le :

COROLLAIRE.— *Si* A *est nœthérien intègre et si* E *est un* A*-module de type fini, les assertions suivantes sont équivalentes :*

1° $L(E) = A$;

2° E *est isomorphe à un idéal* I *de* A *tel que* $(I:I) = A$.

4. Si K est l'anneau total des fractions de l'anneau A et si E est un A-module, nous définirons le sous-module de torsion généralisée T de E comme le noyau de l'application canonique $E \to E \otimes_A K$. T est, donc, l'ensemble des $x \in E$ tels qu'il existe a non diviseur de 0 dans A avec $ax = 0$. Ce sous-module de torsion généralisée possède un grand nombre de propriétés analogues à celles du sous-module de torsion dans le cas où A est intègre. En particulier, il est stable par tout A-endomorphisme de E et si E est de type fini et fidèle, E/T est fidèle. On obtient :

PROPOSITION 3. — *Si* A *est un anneau nœthérien et si* E *est un* A*-module de type fini tel que* $L(E) = A$, *alors* E *n'a pas de torsion généralisée.*

La démonstration se fait, à partir de la suite exacte :

$$0 \to \mathrm{Hom}_A(E, T) \to L(E) \to L(E/T).$$

On retrouve par ce procédé le corollaire du théorème : en effet, si A est intègre de corps des fractions K, E s'injecte canoniquement dans $E \otimes K$ qui est isomorphe à K puisque $L(E \otimes_A K) = L(E) \otimes_A K$. Dans le cas général, on voit qu'on peut s'intéresser, d'abord, au cas où A est un anneau total de fractions mais il ne semble pas en résulter de notable simplification.

5. Il est possible de généraliser le corollaire du théorème au cas où A est somme directe d'un nombre fini d'anneaux intègres mais l'exemple qui suit montre qu'il n'est pas possible d'espérer un tel résultat pour A nœthérien quelconque :

On prend $B = k[[X, Y]]$, anneau des séries formelles en X et Y à coefficients dans K. $E = L/R$ où L est le B-module libre de base x_1, x_2 et où R est engendré par $y_1 = Xx_1 + Yx_2$, $y_2 = Xx_1$ et $y_3 = Xx_2$. On vérifie que E est isomorphe à $(X, Y)/(X^2, Y^2)$ et que $L(E) = A$ où $A = B/(X, Y)^2$. E n'est donc pas un idéal de A et, pourtant, $L(E) = A$.

Cet exemple montre également que E fidèle n'implique pas forcément l'existence de h libre $h: E \to A$. De plus, il fournit un contre-exemple à :

Si E est un B-module d'annulateur a, il n'existe pas forcément un B-module fidèle F tel que $E = F/aF$.

6. Si E est un module de type fini sur l'anneau local A d'idéal maximal m, de corps des restes k, on démontre :

THÉORÈME. — *La condition nécessaire et suffisante pour que le module de type fini* E *sur* A *local satisfasse* à $\mathrm{Hom}_A(E, m) = m\mathrm{Hom}_A(E, A)$ *est que si* E *est quotient du* A*-module libre* L, E^* *dual de* E *soit facteur direct de* L^* *dual de* L.

L'application bilinéaire canonique $E^* \times E \rightarrow A$ définit de manière naturelle une application $(E^*/mE^*) \times (E/mE) \rightarrow A/m$. On a

THÉORÈME. — *Il y a équivalence entre :*

1° *la forme bilinéaire* $(E^*/mE^*)\times(E/mE) \rightarrow A/m$ *est non dégénérée*;

2° E *est* A*-libre.*

(1) D. REES, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 53, 1957, p. 28-42.

THÉORIE DES GROUPES. — *Condition pour qu'un groupe de transformations infinitésimales engendre un groupe global.* Note de Mme **Jacqueline Lelong-Ferrand**, présentée par M. René Garnier.

Nous généralisons ici un résultat antérieur (1) relatif aux groupes à un paramètre. L'intérêt de la condition obtenue, par rapport aux résultats de R. S. Palais (2), tient, comme pour la précédente, à ce qu'elle ne fait intervenir aucune propriété globale du groupe.

Position du problème. — Désignons par V une variété différentiable séparée, de dimension n et de classe C^2 (variété sans bord), et par G un groupe de Lie connexe à r dimensions. Nous identifierons l'algèbre de Lie $\mathfrak{G}$ de G à l'algèbre de Lie des champs de vecteurs invariants à droite sur G. Un G-groupe de transformations infinitésimales de V est défini par un homomorphisme $\Theta : L \to \Theta(L)$ de $\mathfrak{G}$ dans l'algèbre de Lie des champs de vecteurs de classe C^1 sur V. Et nous dirons que ce G-groupe engendre un groupe global sur V s'il existe une application différentiable de $G \times V$ dans V, soit $y = \varphi(g, x)$, telle que

$$\varphi(e, x) = x; \qquad \varphi(gh, x) = \varphi[g, \varphi(h, x)] \qquad \text{et} \qquad \Theta_x = \partial\varphi^x_e,$$

où φ^x désigne l'application de G dans V, définie par $g \to \varphi(g, x)$, $\partial\varphi^x_g$ sa différentielle au point g, et Θ_x l'application $L \to [\Theta(L)]_x$.

Si H est un sous-groupe fermé de G, nous désignerons par G/H l'espace homogène constitué par les classes d'équivalence à gauche modulo H; le groupe G, agissant à gauche sur G/H, détermine un homomorphisme $\overline{\Theta}$ de $\mathfrak{G}$ dans l'algèbre de Lie des champs de vecteurs différentiables sur G/H; et nous désignerons par $\overline{\Theta}_y$ l'application $L \to [\overline{\Theta}(L)]_y$ de $\mathfrak{G}$ dans l'espace tangent en y à G/H.

Définition 1. — Nous dirons que la variété V satisfait à la condition $\mathcal{C}$ s'il existe une application *propre* f, de classe C^2, de V dans G/H, et une application *bornée* $x \to A(x)$ de V dans l'ensemble des endomorphismes de $\mathfrak{G}$, tels qu'on ait

$$(1) \qquad \partial f_x \circ \Theta_x = \overline{\Theta}_{f(x)} \circ A(x) \qquad (\forall x \in V).$$

Remarque. — Désignons par $\{L_\alpha\}$ une base de $\mathfrak{G}$; par $\{x^i\}$ [resp. $\{y^\sigma\}$] un système de coordonnées locales sur V [resp. G/H]; par $\xi^i_\alpha(x)$ [resp. $\eta^\sigma_\alpha(y)$] les composantes de $\Theta_x(L_\alpha)$ [resp. $\overline{\Theta}_y(L_\alpha)$] dans ce système; alors la condition (1) équivaut à

$$\frac{\partial f^\sigma}{\partial x^i}(x)\,\xi^i_\alpha(x) = A^\beta_\alpha(x)\,\eta^\sigma_\beta[f(x)],$$

les coefficients $A^\beta_\alpha(x)$ de la matrice $A(x)$ étant des fonctions bornées de x.

Définition 2. — Une partie de M de V sera dite G-*invariante* si l'on a défini une structure de variété de classe C^2 sur M et un homomorphisme Θ_M de $\mathfrak{G}$ dans l'algèbre de Lie des champs de vecteurs de classe C^1 sur M tels que l'injection i de M dans V soit de classe C^2 et que sa différentielle satisfasse à $\partial i \circ \Theta_M = \Theta$.

Le résultat principal s'énoncera alors :

THÉORÈME 1. — *Pour que* Θ *engendre un groupe global sur* V, *il faut, et* (si G est simplement connexe) *il suffit, que* V *soit la réunion d'une famille* $\mathcal{F}$ *de parties* G-*invariantes satisfaisant toutes à la condition* $\mathcal{C}$.

Pour voir que la condition est nécessaire, il suffit de considérer V comme réunion des orbites de ses points, puis, sur l'orbite M d'un point a, de prendre pour H le sous-groupe des $h \in G$ tels que $\varphi(h, a) = a$, et pour f l'application qui, au point $x = \varphi(g, a)$, fait correspondre la classe d'équivalence contenant g : l'application biunivoque f permet de définir sur M une structure de variété satisfaisant aux conditions voulues (A étant ici la matrice unité).

Pour voir que la condition est suffisante, il suffit d'établir que sur chaque $M \in \mathcal{F}$, Θ_M engendre un groupe global; et, pour cela, de montrer que, si $\varphi(g, x)$ désigne le groupe local engendré par Θ_M, l'image par $\varphi^a = \varphi(g, a)$ d'un ensemble relativement compact K de G est un ensemble relativement compact de V, quel que soit $a \in V$. Or le fait que la matrice A (x) est bornée permet de montrer que l'application composée $F = f \circ \varphi^a$ de G dans G/H, est uniformément continue (pour la structure uniforme de G/H qui se déduit de celle de G); d'où il résulte bien que l'ensemble $\varphi^a(K)$, image réciproque, dans l'application propre f, de l'ensemble relativement compact F (K), est relativement compact.

Autre énoncé. — En utilisant une définition due à R. S. Palais (*loc. cit.*, p. 76) nous pouvons encore énoncer :

THÉORÈME 1'. — *Pour que* Θ *soit uniforme sur* V, *il faut et il suffit que* V *soit la réunion de parties* G-*invariantes satisfaisant à la condition* $\mathcal{C}$.

Application. — Si G est non compact, et s'il existe une fonction numérique positive $r(x)$ de classe C^2 sur V, dont les dérivées de Lie soient bornées, et telle que l'ensemble $E_k = \{x; r(x) \leq k\}$ soit compact quel que soit k, nous pouvons définir sur G un arc paramétré $g = \gamma(t)$ tel que l'application $f = \gamma \circ r$ de V dans G satisfasse à la condition $\mathcal{C}$.

Cas particulier. — Soit V une variété riemannienne portant la métrique $ds^2 = g_{ij}\, dx^i\, dx^j$; nous dirons qu'un champ de vecteurs ξ sur V définit une transformation infinitésimale à déformation bornée si le rapport des deux formes quadratiques $(\xi_{i,j}\, \alpha^i\, \alpha^j)$: $(g_{ij} \alpha^i\, \alpha^j)$ reste borné.

Si V est complète, et si Θ définit un G-groupe de transformations infinitésimales à déformation bornée, la distance géodésique $r(x)$ du point x à un point fixe x_0 satisfait aux conditions précédentes; et nous pouvons

énoncer :

THÉORÈME 2. — *Si* G *est simplement connexe et non compact, tout* G-*groupe d'isométries infinitésimales, et, plus généralement, tout* G-*groupe de transformations infinitésimales à déformation bornée, sur une variété riemannienne complète* V, *engendre un groupe global.*

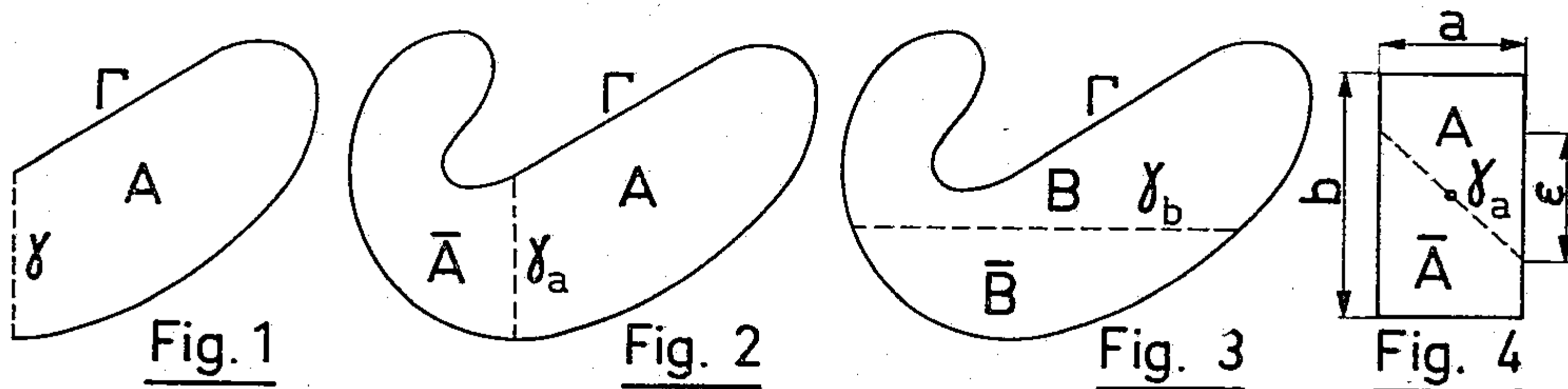
(1) J. LELONG-FERRAND, *J. Math. pures et appl.*, 37, 1958, p. 269-278.

(2) R. S. PALAIS, *Mem. Amer. Math. Soc.*, n° 22, 1957.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *L'effet d'une contrainte rectiligne sur la fréquence fondamentale d'une membrane vibrante.* Note (*) de MM. **Joseph Hersch** et **Laurent E. Payne**, transmise par M. George Pólya.

On établit des inégalités entre la fréquence fondamentale d'une membrane vibrante (recouvrant un domaine G du plan) et la fréquence de la même membrane fixée le long d'un segment rectiligne. L'une de ces inégalités (théorème 2) repose sur l'interprétation d'une démonstration de Payne-Pólya-Weinberger [1].

1. *L'effet d'une seule contrainte rectiligne.* — 1.1. Nous considérons d'abord (*fig.* 1) une membrane couvrant un domaine A de frontière $\Gamma + \gamma$ (γ étant rectiligne), fixée le long de Γ et *libre le long de* γ. Soient ξ_A sa première valeur propre et $u(x, y)$ sa fonction propre fondamentale : $\Delta u + \xi_A u = 0$ et $u > 0$ dans A, $u = 0$ sur Γ, $\partial u/\partial n = 0$ sur γ.



De combien ferons-nous augmenter la fréquence fondamentale de la membrane si nous fixons également le contour le long de γ ? Appelons λ_A la première valeur propre de la membrane A liée sur *tout* son contour, et $L_{\gamma A}$ la borne supérieure (finie ou infinie) des longueurs des segments parallèles à γ et situés dans A.

Théorème 1 :

$$\lambda_A \leq 4\xi_A - \frac{3\pi^2}{L^2_{\gamma A}}.$$

Démonstration. — Choisissons γ comme axe des y. Posons $f(x) = \sin(kx)$, nous réservant de choisir k par la suite; la fonction uf est concurrente pour le principe de Rayleigh définissant λ_A; d'où, R désignant le quotient de Rayleigh,

$$\lambda_A \leq R[uf];$$

$$Q = R[uf] - \xi_A = -\frac{\iint uf\Delta(uf)\,dx\,dy}{\iint u^2f^2\,dx\,dy} - \xi_A$$

$$= -\frac{\iint uf(uf'' + 2u_x f')\,dx\,dy}{\iint u^2 f^2\,dx\,dy} = \frac{\iint u^2 f'^2\,dx\,dy}{\iint u^2 f^2\,dx\,dy} \quad (^2);$$

l'inégalité de Schwarz donne

$$Q^2 \iint u^2 f^2\, dx\, dy \leqq \iint (uf'' + 2u_x f')^2\, dx\, dy$$
$$= \iint \{ u^2 f''^2 + 2(u^2)_x f' f'' + 4 f'^2 \operatorname{grad}^2 u \}\, dx\, dy - 4\int f'^2\, dx \int u_y^2\, dy;$$

le premier terme à droite est égal à

$$\iint \{ u^2 (f''^2 + 4\xi_A f'^2) - 2(u^2)_x f' f'' \}\, dx\, dy$$
$$= \iint u^2 \{ 3f''^2 + 2f' f''' + 4\xi_A f'^2 \}\, dx\, dy = \iint u^2 \{ 3k^4 f^2 + (4\xi_A - 2k^2) f'^2 \}\, dx\, dy;$$

le second est

$$\leqq -\frac{4\pi^2}{L^2_{\gamma A}} \iint u^2 f'^2\, dx\, dy \quad (^3); \qquad Q^2 \leqq 3k^4 + \left(4\xi_A - \frac{4\pi^2}{L^2_{\gamma A}} - 2k^2\right) Q;$$

la borne supérieure optimale pour Q, fournie par le choix $k^2 = \xi_A - (\pi^2/L^2_{\gamma A})$, est $Q \leqq 3\xi_A - (3\pi^2/L^2_{\gamma A})$, d'où le théorème.

On vérifie aisément qu'on a *l'égalité pour tous les rectangles.*

1.2. Considérons maintenant une membrane couvrant un domaine G et fixée le long de son contour Γ; une droite γ_a coupe G en A et $\overline{A}$ (*fig.* 2). Nous cherchons une relation entre les trois fréquences fondamentales $\lambda_G = \lambda_1(G)$, λ_A, $\lambda_{\overline{A}}$ (où les membranes A et $\overline{A}$ sont fixées le long de tout leur contour $\Gamma + \gamma_a$).

Corollaire 1 :

$$\lambda_G \geqq \frac{1}{4} \min \left\{ \lambda_A + \frac{3\pi^2}{L^2_{\gamma_a A}};\ \lambda_{\overline{A}} + \frac{3\pi^2}{L^2_{\gamma_a \overline{A}}} \right\},$$

d'où

$$\lambda_a = \min(\lambda_A;\ \lambda_{\overline{A}}) \leqq 4\lambda_G - \frac{3\pi^2}{L^2_{\gamma_a G}}.$$

C'est une conséquence immédiate du théorème 1 et du fait que $\lambda_G \geqq \min(\xi_A;\ \xi_{\overline{A}})$ [méthode, de découpage (4)].

Si G est un rectangle, que γ_a partage en deux rectangles égaux, on a l'égalité ci-dessus.

1.3. Un domaine G étant donné, appelons L la borne inférieure de $L_{\gamma G}$ pour toutes les orientations de γ; il suit du corollaire ci-dessus que

$$\lambda_2(G) \leqq 4\lambda_1(G) - \frac{3\pi^2}{L^2}.$$

1.4. *Exemples.* — *a.* Si G est un cercle de rayon 1 et γ_a un diamètre, $\xi_A = \lambda_G = j_0^2 = 5{,}7831$, d'où par nos inégalités $\lambda_A \leqq 4j_0^2 - (3/4)\pi^2 = 15{,}7302$; en réalité, $\lambda_A = j_1^2 = 14{,}6819$.

b. Soient G un rectangle de côtés a et $b \geqq a$, γ_a un segment passant par le centre de G, à extrémités sur les longs côtés du rectangle (*fig.* 4). $\lambda_A = \lambda_{\overline{A}}$,

$$0 \leqq \frac{\lambda_A}{\pi^2} - \left(\frac{1}{a^2} + \frac{4}{b^2}\right) \leqq \frac{3\varepsilon^2}{a^2(a^2 + \varepsilon^2)}.$$

2. Nous imposons maintenant *alternativement* à la membrane G *deux* contraintes rectilignes et orthogonales γ_a et γ_b (*fig.* 2 et 3) :

γ_a partage G en A et $\overline{A}$, γ_b partage G en B et $\overline{B}$.

$\lambda_a = \min(\lambda_A; \lambda_{\overline{A}})$ est la première valeur propre avec la contrainte γ_a;

$\lambda_b = \min(\lambda_B; \lambda_{\overline{B}})$ est la première valeur propre avec la contrainte γ_b.

THÉORÈME 2 :

$$\lambda_a + \lambda_b \leq 6\lambda_G.$$

Démonstration. — Il s'agit simplement ici de faire un usage plus complet d'un raisonnement de L. E. Payne, G. Pólya et H. F. Weinberger [1]. Prenons γ_b comme axe des x et γ_a comme axe des y; soit $u(x, y)$ la fonction propre fondamentale de G, normée par $\iint_G u^2\,dx\,dy = 1$; alors $\iint_G (u_x^2 + u_y^2)\,dx\,dy = \lambda_G$; les fonctions (ux) et (uy) sont concurrentes pour les principes de Rayleigh définissant λ_a et λ_b; on obtient [2]

$$\lambda_a \leq R[ux] = \lambda_G + \frac{\iint u^2 \operatorname{grad}^2 x\,dx\,dy}{\iint u^2 x^2\,dx\,dy} = \lambda_G + \frac{1}{\iint u^2 x^2\,dx\,dy} \leq \lambda_G + 4\iint u_x^2\,dx\,dy;$$

$$\lambda_b \leq R[uy] \leq \lambda_G + 4\iint u_y^2\,dx\,dy,$$

d'où le théorème.

Si l'on choisit (translation) γ_a et γ_b en sorte que $\lambda_A = \lambda_{\overline{A}}$ et $\lambda_B = \lambda_{\overline{B}}$,

$$\lambda_2(G) \leq \lambda_a \quad \text{et} \quad \lambda_2(G) \leq \lambda_b, \quad \text{donc} \quad \lambda_2(G) \leq \frac{1}{2}(\lambda_a + \lambda_b) \leq 3\lambda_1(G);$$

$\lambda_2(G) \leq 3\lambda_1(G)$ est la première inégalité de Payne-Pólya-Weinberger.

3. Les considérations analogues pour *l'espace à trois dimensions* font intervenir la borne inférieure des valeurs propres des membranes couvrant la section du domaine par un plan parallèle au plan γ; ou bien trois plans γ_a, γ_b, γ_c, orthogonaux deux à deux.

(*) Séance du 2 novembre 1959.

(1) L. E. PAYNE, G. PÓLYA et H. F. WEINBERGER, *J. Math. and Phys.*, 35, 1956, p. 289-298; *voir* aussi : *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 917.

(2) *Cf.* G. PÓLYA et G. SZEGÖ, *Isoperimetric Inequalities in Mathematical Physics*, Princeton University Press, 1951, p. 89-90.

(3) Ce type d'évaluations est à la base du travail de L. E. PAYNE et H. F. WEINBERGER, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 5, 1957, p. 171-182.

(4) J. HERSCH, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2060.

(*Institut Battelle, Genève*;
University of Maryland, U. S. A.)

HYDRAULIQUE. — *Calcul numérique des régimes transitoires dans les canaux découverts.* Note de Mme **Marie-Thérèse Guyot**, MM. **Jean Nougaro** et **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note antérieure, nous avons exposé le principe d'une méthode de calcul numérique pour l'étude de la variation du plan d'eau dans un canal, consécutive au passage d'une intumescence [1].

Il est possible de tenir compte de la perte de charge en supposant que celle-ci est concentrée en divers diaphragmes répartis le long du canal. Dans ce cas, les constructions graphiques traduisent un décalage des caractéristiques. Un état du liquide se traduit alors par deux points figuratifs A_K^+ et A_K^- situés respectivement immédiatement à l'amont et à l'aval de la section considérée A_K. La distance verticale $A_K^- A_K^+$ représente alors la valeur de la perte de charge kQ^2 à la traversée du diaphragme fictif.

En considérant les hauteurs d'eau, on a donc

$$H_{A_K^+} = H_{A_K^-} + kQ^2_{A_K}.$$

Rappelons les équations qui permettent la détermination de $(A_{K,t})$ à partir de $(A_{K-1,t-1})$ et $(A_{K+1,t+1})$, compte tenu de la remarque précédente

$$H^+_{A_{K,t}} - H^-_{A_{K-1,t-1}} = -p_1(Q_{A_{K,t}} - Q_{A_{K-1,t-1}}), \tag{1}$$

$$H^-_{A_{K,t}} - H^+_{A_{K+1,t+1}} = p_2(Q_{A_{K,t}} - Q_{A_{K+1,t+1}}). \tag{2}$$

Nous supposerons que la ligne d'eau coïncide avec les points $A^-(H_-, Q)$ et nous calculerons par conséquent la valeur de $H_{A_K}^-$:

$A_{K,t}$ est alors défini par le système

$$H^-_{A_{K,t}} = H_{A_{K-1}} - p_1(Q_{A_{K,t}} - Q_{A_{K-1,t-1}}) - kQ^2_{A_{K,t}}, \tag{3}$$

$$kQ^2_{A_{K,t}} + (p_1+p_2)\,Q_{A_{K,t}} + H_{A_{K+1,t+1}} - H_{A_{K-1,t-1}} - p_2 Q_{A_{K+1,t+1}} - p_1 Q_{A_{K-1,t-1}} + kQ^2_{A_{K+1,t+1}} = 0. \tag{4}$$

La résolution par la méthode de Newton de cette équation donne la valeur de $Q_{A_{K,t}}$, qui portée dans l'équation (3) détermine $H^-_{A_{K,t}}$.

Une méthode analogue permet de tenir compte de la pente du fond du canal. Il suffit de considérer que le canal est divisé en plusieurs biefs horizontaux séparés par des décrochements de radier. On traduit ainsi le processus de calcul utilisé pour une méthode graphique.

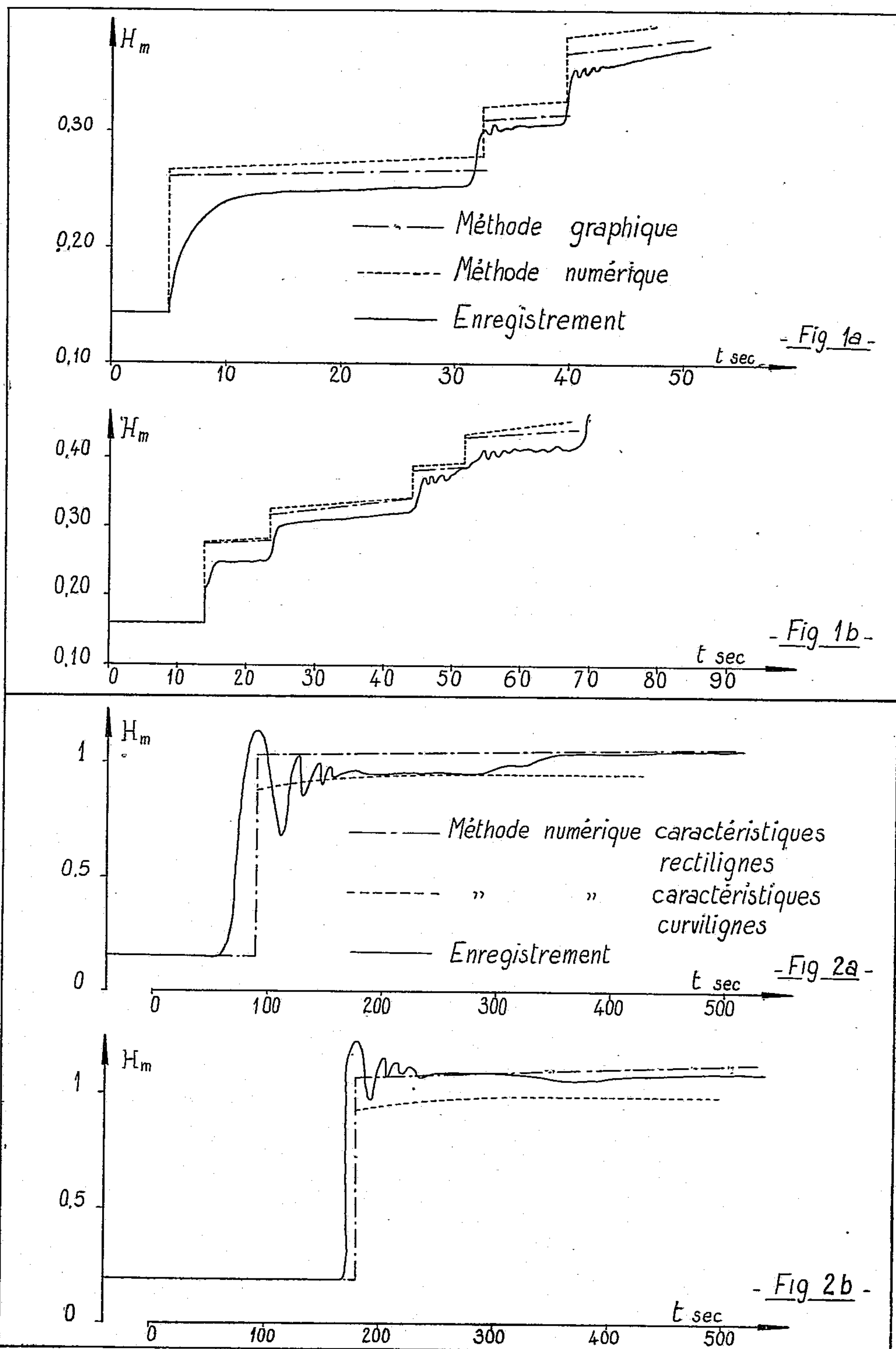
Nous avons appliqué la méthode de calcul numérique à diverses expériences de laboratoire, à titre d'exemple, nous indiquerons les deux cas suivants :

1. *Coupure brusque d'un débit à l'aval d'un canal de section rectangulaire horizontal.* — Les caractéristiques de l'expérience sont les suivantes :

— Longueur du canal : 24 m;

— Section : 0,40 × 0,60 m;

— Débit : 0,042 m³/s.



Les courbes de la figure 1 montrent la comparaison entre :

— les courbes expérimentales;

— les courbes théoriques : méthode à caractéristique de pente $(1/L)[1/(\wp \pm a)]$;

— les courbes théoriques : méthode numérique pour deux sections situées, l'une au quart de la longueur du canal à partir de l'amont (*fig.* 1*a*), l'autre aux trois quarts du canal (*fig.* 1*b*).

2. *Coupure brusque d'un débit à l'aval d'un canal de section trapézoïdale.* — Ce canal est le modèle réduit du canal d'amenée d'une usine hydro-électrique, ses caractéristiques essentielles sont les suivantes :

— Longueur du canal : 5 702 m;

— Section trapézoïdale (largeur au radier, 5,50 m; pente des berges, 2/3);

— Débit : 130 m^3/s.

— Perte de charge Strickler : K = 57;

— Pente du fond : 15 cm/km.

Le régime transitoire se superpose à un régime graduellement varié dans le canal.

Les courbes de la figure 2 montrent la comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes traduisant en calcul numérique la méthode graphique à caractéristiques rectilignes. La figure 2*a* correspond à une section située à 570 m de l'aval et la figure 2*b* à une section située à 1140 m.

Dans tous les cas étudiés, on notera la bonne concordance des résultats qui justifient la méthode proposée.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2950.

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Sur la mesure des coefficients élastiques des matériaux.* Note de M. **Albert Kammerer**, présentée par M. Henri Beghin.

On expose une méthode expérimentale permettant la mesure du module d'élasticité et du coefficient de Poisson des matériaux dont les déformations réversibles sont assez grandes. Les résultats obtenus mettent en évidence la variation de ces coefficients avec les contraintes. Pour les fortes compressions, les propriétés des solides tendent vers celles de l'état liquide (module nul, nombre de Poisson égal à 0,5).

1. Nous avons déjà entrepris ([1]) l'étude de la déformation d'un cylindre en matière plastique comprimé longitudinalement à l'intérieur d'un tube métallique dont le diamètre intérieur est égal au diamètre du cylindre en matière plastique à l'état libre.

Nous avons repris ces expériences en tenant compte des propriétés mécaniques réelles des matières plastiques, dont l'exposé a, depuis, fait l'objet de diverses publications ([2]).

2. Le dispositif utilisé est représenté sur la figure 1 : un cylindre de la matière étudiée entre, sans jeu appréciable ($\leqq$ 0,01 mm), dans un cylindre d'acier. Il est comprimé à l'aide de deux pistons d'acier P_1 et P_2 dont le rapprochement est commandé par une vis; sur ces pistons, des extensomètres à variation de résistance électrique 1, 2, 3 et 4, collés longitudinalement, permettent la mesure de la force de compression F. De même, des extensomètres 5, 6, 7 et 8, collés tangentiellement sur la surface extérieure du cylindre d'acier, déterminent la pression intérieure agissant sur le cylindre. Cette pression est égale, au signe près, à la contrainte principale radiale c^2 (ou c^3) dans l'éprouvette de matière plastique. La compression longitudinale c^1 est donnée par le quotient de F par la section de l'éprouvette. Des comparateurs γ_1 et γ_2, après correction des lectures pour tenir compte du raccourcissement des pistons et de la flexion des plateaux, permettent le calcul de l'allongement unitaire e^1; enfin, la connaissance de c^2 donne e^2 qui est d'ailleurs très faible (déformation du cylindre d'acier soumis intérieurement à c^2).

3. Les résultats des essais concernant une éprouvette de résine métacrylique photoélastique sont représentés par les courbes de la figure 2 : par suite du frottement existant entre les cylindres de résine et d'acier, les courbes de c^1 en fonction de e^1 sont différentes lorsque e^1 croît ou décroît. Par contre, celles de c^2 sont très peu différentes; l'étude du système élastique montre que les courbes correspondant à une déformation sans frottement, sont obtenues en traçant des courbes moyennes dans les portions comprises entre les valeurs 1/100 et 4/100 de e^1, où la déformation se fait régulièrement dans chaque sens.

En assimilant ces courbes à des paraboles du deuxième degré, on trouve

sensiblement, en valeurs absolues :

$$|c^1| = -0,87 + 456\,e^1 + 1087(e^1)^2,$$
$$|c^2| = -1,08 + 301,5\,e^1 + 1637(e^1)^2.$$

Le léger jeu, inférieur à 0,01 mm qui existe entre les cylindres, produit d'abord une compression simple, c^2 est nulle; dès que le contact est assuré, c^2 croît, c'est ce qui explique le point anguleux voisin de l'origine dans la courbe $c^1(e^1)$.

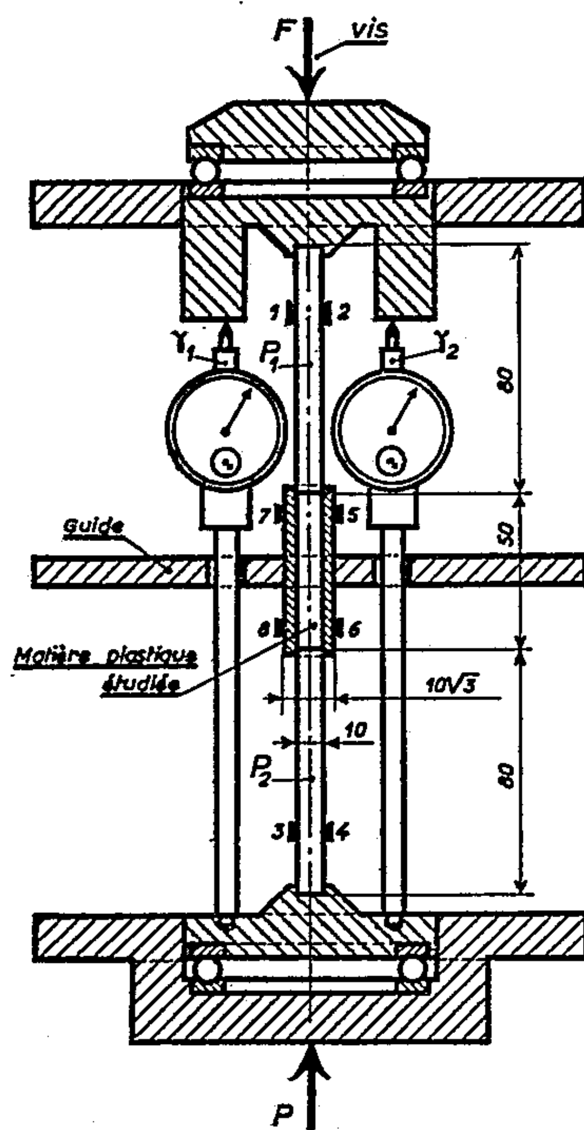


FIG. 1

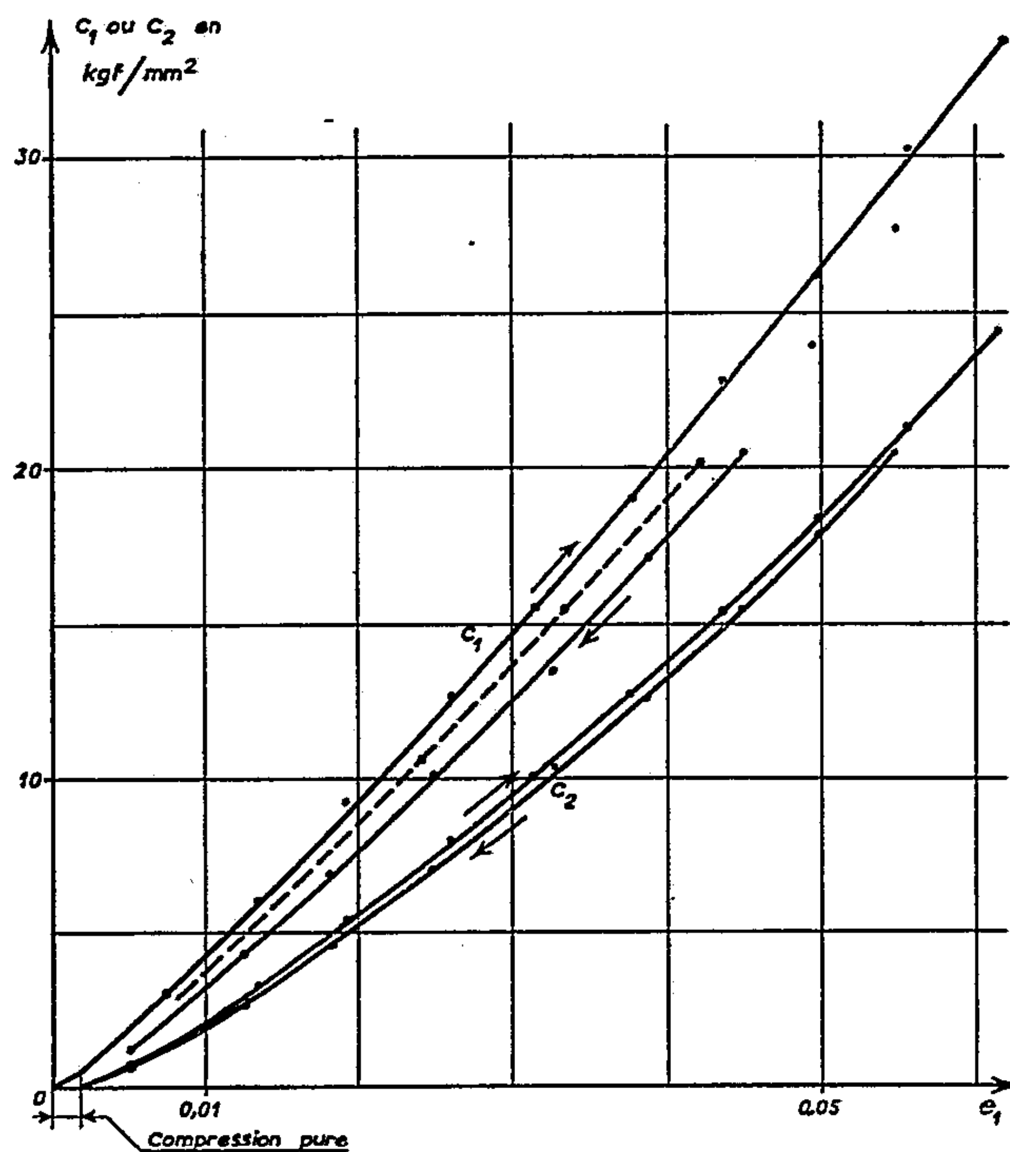


FIG. 2

4. A chaque instant, le module d'élasticité E et le nombre de Poisson ν de la résine métacrylique sont donnés par les expressions suivantes :

$$\nu = \frac{dc^2 - dc^1\,de^2}{dc^1 + dc^2 - 2\,dc^1\,de^2},\qquad \text{avec}\quad de^2 = -\frac{1,06}{(10)^4}dc^2,$$
$$\mathrm{E} = \frac{dc^1(dc^1 + dc^2) - 2(dc^2)^2}{dc^1 + dc^2 - 2\,dc^1\,de^2},$$

expressions qu'on obtient en calculant les accroissements dc^1, dc^2 et de^2 correspondant à une variation de^1 de e^1.

Pour la résine métacrylique étudiée, on a trouvé à la température de 21°, E étant exprimé en kilogramme-force par millimètre carré :

e^1.	E.	ν.	$\frac{c^2}{c^1}$.
0	208	0,40	—
0,01	194	0,415	0,55
0,025	174	0,43	0,67
0,04	152	0,45	0,71

a. Dans l'essai, e^1 est fixé *a priori*, ainsi que $e^2 = e^3$, ces derniers étant d'ailleurs très faibles; par suite, malgré la viscosité interne de la matière, aucun fluage ne peut se produire; les coefficients E et ν mesurés correspondent donc à l'état d'équilibre limite.

D'autre part, $e^2 = e^3$ étant pratiquement nuls, l'état élastique du cylindre de la matière étudiée est identique à celui des roches à grande profondeur (pour 30 kg/mm², 7 500 m pour une densité de 4); on vérifie très bien que, sous les fortes pressions, les propriétés mécaniques des solides tendent vers celles des liquides ($E = 0$, $\nu = 0{,}5$) puisque le tableau ci-dessus montre que, lorsque e^1 croît :

— le module d'élasticité décroît;

— le nombre de Poisson augmente;

— le rapport c^2/c^1 augmente et se rapproche de 1, c'est-à-dire que l'état de la matière tend vers la compression hydrostatique.

b. Ce dispositif expérimental permet la détermination de E et ν, avec une précision voisine de 2 %, ce qui, pour la photoélasticimétrie à trois dimensions en particulier, est très important (3).

(1) A. Kammerer, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1944, p. 122 (*Act. Scient.*, n° 960, Hermann, Paris).

(2) A. Kammerer, *Actualités Scientifiques*, n° 1161, Hermann, Paris, 1952.

(3) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2457 et 247, 1958, p. 1291.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Développement en série du potentiel cylindrique au voisinage de la limite d'une distribution superficielle de charges et recherche d'une équation aux différences finies.* Note (*) de M. **Philippe Durand**, présentée par M. Gaston Dupouy.

En dehors d'une distribution superficielle de charges sur une surface S (*fig.* 1), le potentiel obéit à l'équation de Laplace : $\partial_x^2 V + \partial_y^2 V = 0$. On sait que sur cette surface, les conditions aux limites s'écrivent [1]

$$V_{(+)} = V_{(-)}; \qquad \frac{dV_{(+)}}{dn} - \frac{dV_{(-)}}{dn} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}. \tag{1}$$

Nous allons expliciter les développements en série du potentiel dans les deux cas particuliers importants d'une surface S plane, dont les traces sur le plan x, y sont, soit une droite, soit une demi-droite (*fig.* 2 et 3).

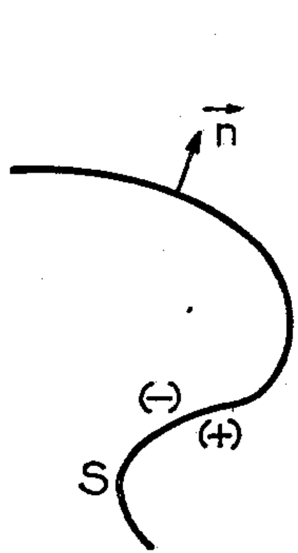


Fig. 1.

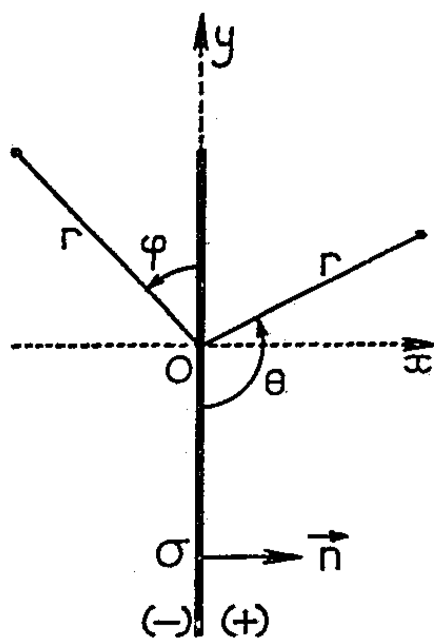


Fig. 2.

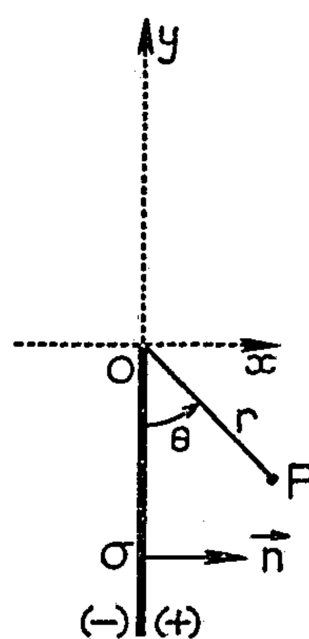


Fig. 3.

Dans le premier cas (*fig.* 2), cherchons un développement du potentiel au voisinage du point O du type

$$\left\{\begin{array}{l} V_{(+)} = V_0 + \sum_n r^n [a_n \cos(n\theta) + b_n \sin(n\theta)], \\ V_{(-)} = V_0 + \sum_n r^n [a'_n \cos(n\varphi) + b'_n \sin(n\varphi)]. \end{array}\right. \tag{2}$$

Ces deux développements obéissent à l'équation de Laplace, les conditions aux limites (1) imposent les relations

$$a'_n = (-1)^n a_n, \qquad b'_n = (-1)^n b_n - \frac{\sigma_0^{(n-1)}}{\varepsilon_0 n!}$$

$\sigma_0^{(n-1)}$ désignant la valeur de la dérivée $(n-1)^{\text{ième}}$ de la densité superficielle de charges σ prise au point O.

Dans le second cas (*fig.* 3), le développement en série de Taylor ne convient pas car au point O, le champ électrique est infini dans toutes les directions (sauf suivant Ox). Nous devons chercher un développement d'un type spécial. Montrons qu'il est de la forme

$$(3)\qquad V = V_0 + \sum_n r^n[a_u \cos(n\theta) + b_n \sin(\theta)] + \sum_n c_n r^n[\theta \sin(n\theta) - \mathrm{Log}\, r \cos(n\theta)].$$

Chaque terme de ce développement obéit à l'équation de Laplace et les conditions aux limites (1) sont satisfaites en prenant

$$c_n = \frac{1}{2\pi\varepsilon_0}\,\frac{\sigma_0^{(n-1)}}{n\,!}.$$

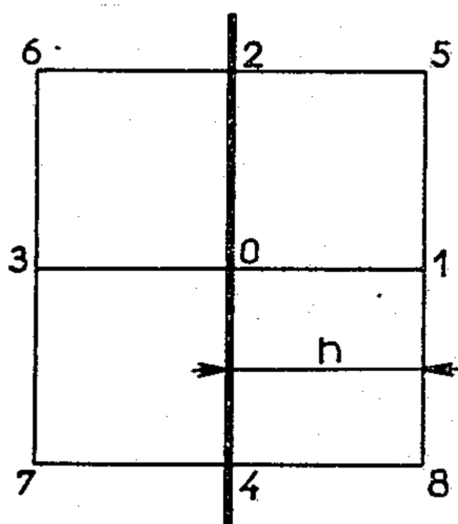


Fig. 4.

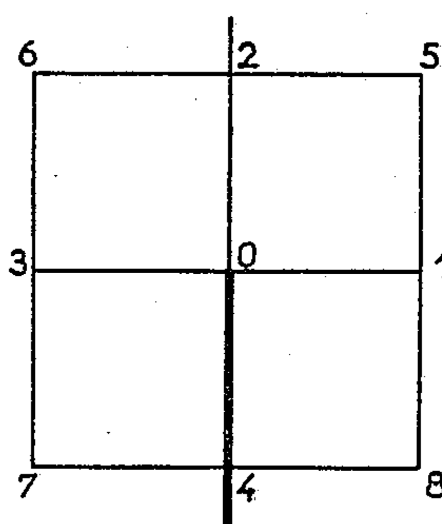


Fig. 5.

Avec les deux types de développements donnés, nous obtenons sans peine les équations aux différences finies valables sur les distributions superficielles de charges planes, et à deux variables.

1. *Surface plane dont la trace coïncide avec une droite du quadrillage* (*fig.* 4). — Écrivons, à l'approximation du quatrième ordre, le développement (3) pour les huits points de la figure 4 entourant le point O; en groupant par addition les huit relations obtenues, on trouve

$$(4)\qquad 4V_0 = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + \frac{h}{\varepsilon_0}\left(\sigma_0 - \frac{h^2}{6}\sigma_0^{(2)}\right) - 4a_4h^4,$$

$$(5)\qquad 4V_0 = V_5 + V_6 + V_7 + V_8 + \frac{2h}{\varepsilon_0}\left(\sigma_0 + \frac{2}{6}h^2\sigma_0^{(2)}\right) + 16\,a_4h^4.$$

La combinaison 4.(4) + (5) donne l'expression cherchée pour V_0 :

$$(6)\qquad 20\,V_0 = 4(V_1 + V_2 + V_3 + V_4) + V_5 + V_6 + V_7 + V_8 + \sigma_0\frac{6h}{\varepsilon_0}.$$

Notons que les dérivées de σ n'y interviennent pas. A l'approximation du second ordre, les calculs sont conduits de la même manière. Les relations (4) et (5) montrent immédiatement qu'on trouve deux formules

différentes qui ne font intervenir chacune que quatre points autour de O :

$$(7)\qquad 4V_0 = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + \sigma_0 \frac{h}{\varepsilon_0},$$

$$(8)\qquad 4V_0 = V_5 + V_6 + V_7 + V_8 + 2\sigma_0 \frac{h}{\varepsilon_0}.$$

2. *Surface plane dont la trace est limitée au sommet d'un quadrillage* (*fig.* 5). — Écrivons comme précédemment et à l'approximation du quatrième ordre, le développement (3) pour les huit points de la figure 5, entourant le point O. En formant l'expression

$$4(V_1 + V_2 + V_3 + V_4) + V_5 + V_6 + V_7 + V_8,$$

on trouve

$$(9)\qquad 20V_0 = 4(V_1 + V_2 + V_3 + V_4) + V_5 + V_6 + V_7 + V_8 + \frac{\sigma_0 3h}{\varepsilon_0} + \frac{\sigma'_0 h^2}{2\varepsilon_0} - \frac{\sigma'''_0 h^4 \operatorname{Log} 2}{6\pi\varepsilon_0}.$$

A l'approximation du second ordre, on obtient comme précédemment deux formules : une formule normale et une formule diagonale, ne faisant chacune intervenir que quatre points autour de O :

$$(10)\qquad 4V_0 = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + \frac{\sigma_0}{2} \frac{h}{\varepsilon_0},$$

$$(11)\qquad 4V_0 = V_5 + V_6 + V_7 + V_8 + \sigma_0 \frac{h}{\varepsilon_0} + \sigma'_0 \frac{h^2}{2\varepsilon_0}.$$

Il est remarquable que la formule normale ne fasse pas intervenir la dérivée σ'_0 de la densité superficielle de charges. En l'absence de distribution superficielle, $\sigma_0 = \sigma'_0 = 0$ on retrouve les expressions classiques des équations aux différences finies, solutions de l'équation de Laplace à deux variables [2].

(*) Séance du 2 novembre 1959.

[1] *Voir* E. Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson et Cie, Paris, 1953, p. 41 et 42.

[2] *Ibid.*, p. 434 et 437.

RELATIVITÉ. — *Modèles d'univers en état de radiation pure.*
Note de M. **Jean Hély**, présentée par M. Georges Darmois.

On définit un modèle très général d'univers en état de radiation pure, au sens de A. Lichnerowicz.

1. Théorème. — *Pour qu'un modèle d'univers de tenseur métrique*

$$g_{\alpha\beta} = 1_{\alpha\beta} + l_\alpha u_\beta + u_\alpha l_\beta,$$

où $1_{\alpha\beta}$ représente la matrice-unité, l_α un vecteur de composantes constantes, telles que $\sum_\alpha l_\alpha l_\alpha = 0$, *et u_α un vecteur de la forme*

$$a l_\alpha + \partial_\alpha b$$

(a et b désignant deux fonctions des x^α), soit en état de radiation totale pure de vecteur fondamental l_α, au sens de A. Lichnerowicz, il faut et il suffit que

$$\frac{l_\alpha \partial_\alpha a}{1 + l_\beta \partial_\beta b} \equiv \frac{\sum_\alpha l_\alpha \partial_\alpha a}{1 + \sum_\beta l_\beta \partial_\beta b}$$

soit une fonction de $L \equiv \sum_\gamma l_\gamma x^\gamma$.

2. Cela résulte de ce que le tenseur de courbure d'un modèle d'univers du type considéré (avec a et b quelconques) peut s'écrire

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = (l_\alpha \partial_\beta - l_\beta \partial_\alpha)(l_\lambda \partial_\mu - l_\mu \partial_\lambda) a - \rho (l_\alpha \partial_\beta - l_\beta \partial_\alpha)(l_\lambda \partial_\mu - l_\mu \partial_\lambda) b,$$

avec

$$\rho = \frac{l_\alpha \partial_\alpha a}{1 + l_\beta \partial_\beta b},$$

de sorte que la condition

$$\underset{[\alpha\beta\gamma]}{S} (R_{\alpha\beta,\lambda\mu} l_\gamma) = 0$$

se trouve identiquement vérifiée et que la condition

$$l^\alpha R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \sum_\alpha l_\alpha R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0$$

[car $l^\alpha = l_\alpha / (1 + l_\beta \partial_\beta b) \equiv l_\alpha / \sqrt{g}$] se réduit à

$$l_\beta (l_\mu \partial_\lambda - l_\lambda \partial_\mu)(l_\alpha \partial_\alpha a) - \rho l_\beta (l_\mu \partial_\lambda - l_\lambda \partial_\mu)(l_\gamma \partial_\gamma b) \equiv (1 + l_\gamma \partial_\gamma b) l_\beta (l_\mu \partial_\lambda - l_\lambda \partial_\mu) \rho = 0,$$

ce qui exprime que $\partial_\alpha \rho$ est proportionnel à l_α et que ρ est une fonction de $L = l_\gamma x^\gamma$.

3. Pour satisfaire cette unique condition, on peut poser

$$a = f_\gamma x^\gamma + F(I, J, L), \qquad b = \varphi_\gamma x^\gamma + \Phi(I, J, L),$$

avec $I = I_\gamma x^\gamma$, $J = J_\gamma x^\gamma$, les I_γ, J_γ étant constants comme les l_γ, mais tels que

$$l_\gamma I_\gamma = l_\gamma J_\gamma = I_\gamma I_\gamma = J_\gamma J_\gamma = 0,$$

et les f_γ et φ_γ désignant huit fonctions de L.

$R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ devient alors égal à

$$\begin{aligned}[][(l_\alpha I_\beta - l_\beta I_\alpha)(l_\lambda J_\mu - l_\mu J_\lambda) + (l_\alpha J_\beta - l_\beta J_\alpha)(l_\lambda I_\mu - l_\mu I_\lambda)]\left(\frac{\partial^2 F}{\partial I\,\partial J} - \frac{l_\gamma f_\gamma}{1 + l_\gamma\varphi_\gamma}\frac{\partial^2\Phi}{\partial I\,\partial J}\right) \\ + (l_\alpha I_\beta - l_\beta I_\alpha)(l_\lambda I_\mu - l_\mu I_\lambda)\left(\frac{\partial^2 F}{\partial I^2} - \frac{l_\gamma f_\gamma}{1 + l_\gamma\varphi_\gamma}\frac{\partial^2\Phi}{\partial I^2}\right) \\ + (l_\alpha J_\beta - l_\beta J_\alpha)(l_\lambda J_\mu - l_\mu J_\lambda)\left(\frac{\partial^2 F}{\partial J^2} - \frac{l_\gamma f_\gamma}{1 + l_\gamma\varphi_\gamma}\frac{\partial^2\Phi}{\partial J^2}\right),\end{aligned}$$

et l'on obtient un état de radiation gravitationnelle pure si

$$\frac{\partial^2 F}{\partial I\,\partial J} = \rho\frac{\partial^2\Phi}{\partial I\,\partial J}, \qquad \text{avec} \quad \rho = \frac{l_\gamma f_\gamma}{1 + l_\gamma\varphi_\gamma}.$$

$I^\alpha = g^{\alpha\mu} I_\mu$ et $J^\alpha = g^{\alpha\mu} J_\mu$ ne différant de I_α et J_α que par des termes proportionnels à l_α, ainsi qu'on le vérifie aisément, le tenseur de Ricci $g^{\alpha\mu} R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ peut, en effet, s'écrire

$$R_{\beta\lambda} = -2 l_\beta l_\lambda (I_\alpha J_\alpha)\left(\frac{\partial^2 F}{\partial I\,\partial J} - \rho\frac{\partial^2\Phi}{\partial I\,\partial J}\right).$$

4. D'une manière tout à fait générale, il faut et il suffit, pour que le rapport $l_\alpha\,\partial_\alpha a/(1 + l_\beta\,\partial_\beta b)$ soit une fonction ρ de L, que

$$a = l_\gamma f_\gamma b + f_\gamma x^\gamma + F(I, J, L),$$

les f_γ, et donc $\rho \equiv l_\gamma f_\gamma$, étant fonction de L seulement.

Le modèle d'univers obtenu à partir de fonctions a et b liées de la sorte est en état de radiation totale pure si $\partial^2 F/(\partial I\,\partial J) \neq 0$, en état de radiation gravitationnelle pure si $\partial^2 F/(\partial I\,\partial J) = 0$, euclidien si

$$\frac{\partial^2 F}{\partial I^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial J^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial I\,\partial J} = 0,$$

auquel cas on peut, d'ailleurs, annuler F par un choix convenable des f_γ.

Enfin, la transformation $x'^\alpha = x^\alpha + b l_\alpha$ « efface » b sans modifier les grandeurs a, I, J, L, F, ρ, I_γ, J_γ, l_γ, f_γ.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Comportement semi-conducteur de bioxydes de manganèse additionnés d'ions étrangers en fonction de la fréquence utilisée.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Chevillot** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre le rôle spécifique joué par les éléments étrangers introduits dans le réseau de MnO_2, lorsqu'on fait varier la fréquence. Le cas de Li^+ est examiné en détail. On cherche à appliquer les conclusions de cette étude à l'ensemble des diverses variétés de MnO_2.

Nous donnons ici les résultats obtenus concernant $MnO_2\,\beta$ dans le réseau duquel nous avons introduit des ions Li^+ en proportions variables. Ces résultats font suite à ceux déjà publiés antérieurement [1], [2]. Nous avons effectué les mesures de conductibilité dans la bande de fréquence 300-15 000 Hz, en vue de préciser le rôle spécifique que jouent les ions étrangers. Les trois variables examinées sont la température, la

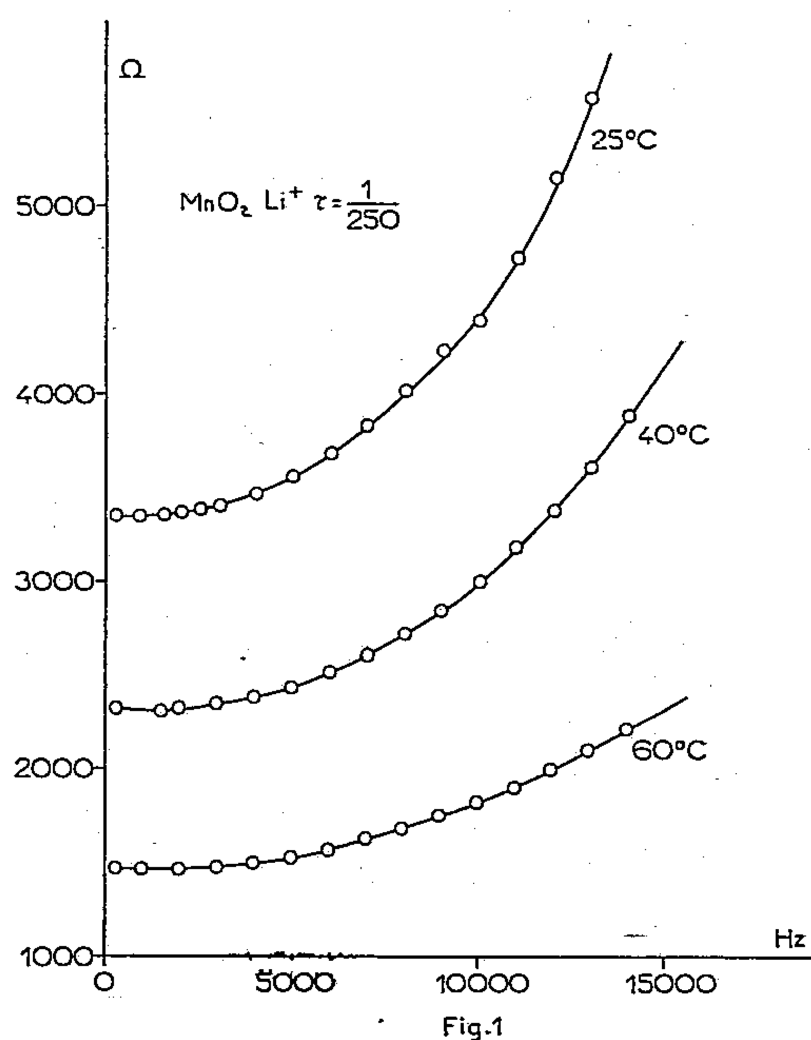


Fig. 1

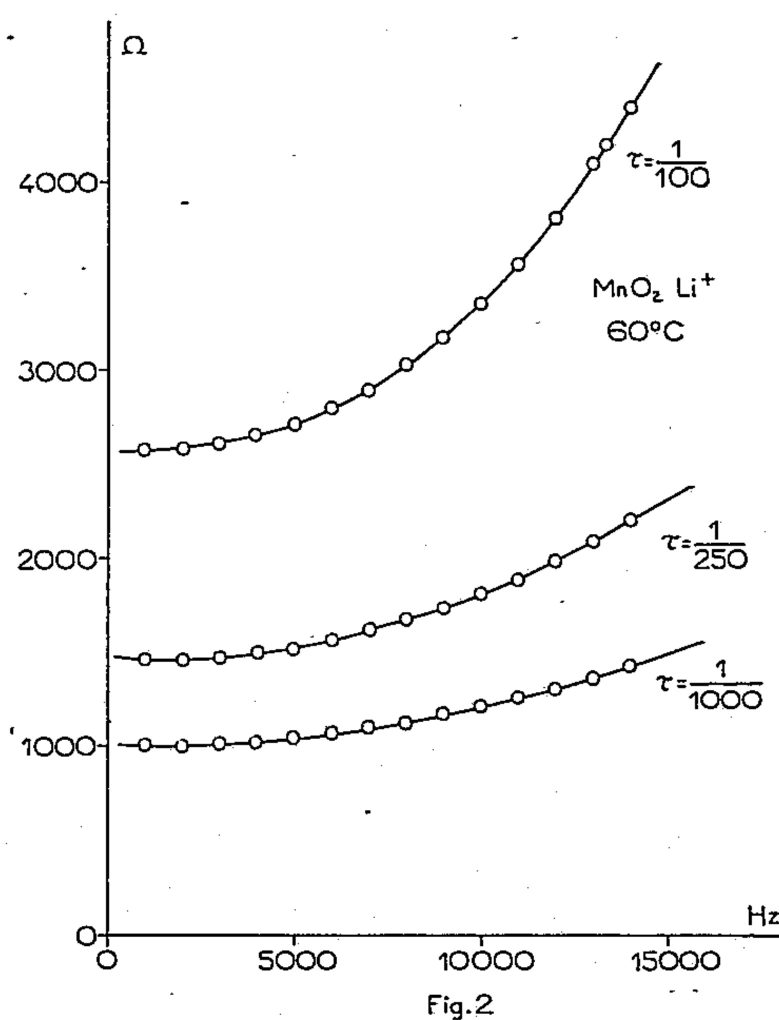


Fig. 2

fréquence et la concentration de l'ion étranger exprimé par le rapport τ de ces ions au nombre d'atomes de manganèse présents dans le bioxyde.

On observe, lors de l'accroissement de la fréquence une augmentation de la résistivité. Cette influence de la fréquence est très sensible à la température ordinaire et s'atténue lorsque la température augmente. La figure 1 montre une série d'isothermes reproduisant les variations de résistivité en fonction de la fréquence à des températures s'échelonnant de 25 à 60° C. D'autre part, comme la résistivité du MnO_2 diminue avec une augmentation de la température, cette dernière accroît la densité en porteurs de

charge. Par ailleurs, nous avons supposé [1], [2] qu'il se superposait dans tous ces composés MnO_2 additionnés d'ions étrangers, une semi-conductibilité intrinsèque, caractéristique de $MnO_2\,\beta$ pur, et une semi-conductibilité par impuretés, type *n* ou *p* suivant la valence de l'ion. Comme la mobilité électronique n'est pas altérée dans ce domaine de fréquence, tandis que celle liée aux échanges électroniques provoqués par les ions étrangers peut l'être, nous pouvons expliquer :

— l'influence très importante des variations de fréquence à température ordinaire par la prédominance de la semi-conductibilité par impuretés;

— l'atténuation de cette influence aux plus hautes températures par la prédominance de la semi-conductibilité intrinsèque.

La concentration de l'ion étranger influe également sur l'allure de la variation de la résistivité en fonction de la fréquence. La figure 2 montre ces variations lorsque la concentration en ions Li^+ passe de 1/100e à 1/1 000e, pour une température de 60° C.

Ainsi les isothermes de résistivité, fonction de la fréquence, classés suivant l'allure de la variation pour diverses valeurs de τ, se répartissent comme l'indique le tableau 4.

$Li^+\ \frac{1}{10}$	25	40	60				
$Li^+\ \frac{1}{100}$			40	50	60	70	
$Li^+\ \frac{1}{250}$				25	40 50	60 70	
$Li^+\ \frac{1}{500}$						25	60
$Li^+\ \frac{1}{1000}$					25	60	
$MnO_2\ \beta$							25
$MnO_2\ \gamma$		25	40	60			

Grosses influences ←——→ Faibles influences

Tableau 4

On en déduit que l'influence de la fréquence sur la résistivité du $MnO_2\,\beta$ est d'autant plus marquée que la concentration de l'ion étranger est plus grande. Dans le cas extrême du $MnO_2\,\beta$ pur ($\tau = 0$), l'influence de la fréquence est nulle. Ainsi cette influence apparaît directement liée à la présence de l'ion étranger.

Ceci nous a enfin conduit à différencier à ce point de vue les bioxydes de manganèse β et γ. La figure 3 montre que le bioxyde γ se comporte exactement comme le font les bioxydes β dans le réseau desquels on a introduit un ion étranger. Le tableau 4 montre comment l'isotherme 25° C d'un bioxyde γ se situe parmi celles des $MnO_2\,\beta$ additionnés de Li^+. Or nous avons vu [1] qu'en ajoutant des ions Th^{4+} à gros encombrement

stérique dans le réseau de MnO_2, nous obtenons $MnO_2\,\gamma$ présentant des analogies de comportement électrique avec $MnO_2\,\gamma$ pur. Vues les dimensions importantes des rayons de Th^4 et des groupes OH (1 et 1,40 Å), nous pensons que le rôle de ces groupes se compare à celui des ions Th^{4+}. De plus, les isothermes de résistivité en fonction de la fréquence se répartissent différemment suivant les bioxydes utilisés, d'une façon analogue à celle observée dans le cas de $MnO_2\,\beta$ additionné de Li^+.

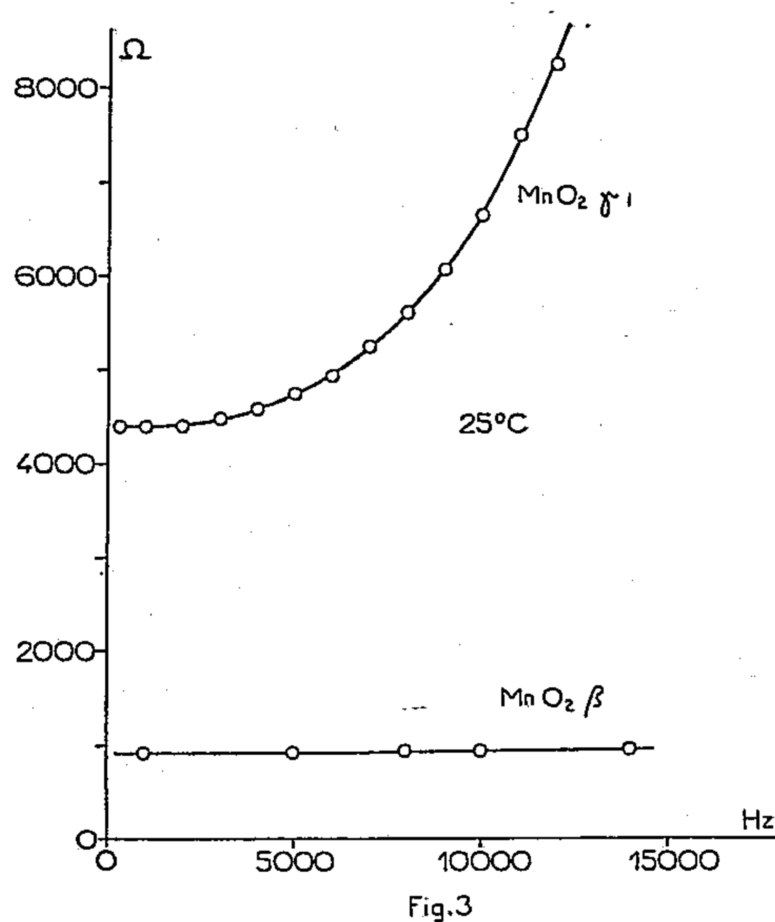


Fig.3

Ceci nous conduit à rapprocher le rôle fondamental joué par les groupes OH dans la structure de $MnO_2\,\gamma$, de celui de certains ions étrangers dans le réseau des divers MnO_2. On peut donc envisager pour $MnO_2\,\gamma$ l'évaluation de la concentration en groupe OH dans le réseau; la variation de cette concentration déterminerait celles des propriétés électriques, électrochimiques, voire même catalytiques. Cette étude sera suivie par celle des mêmes propriétés dans le cas de la présence des ions Th^{4+}, Al^{3+} et Fe^{3+}, en vue d'établir certaines identités fondamentales dans les propriétés des diverses variétés de bioxydes de manganèse.

(*) Séance du 2 novembre 1959.

[1] J.-P. Chevillot et J. Brenet, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 783.

[2] J.-P. Chevillot et J. Brenet, *Das Schweizer Archiv für angewandte Wissenschaft und Technik* (sous presse).

SEMI-CONDUCTEURS. — *Étude et propriétés du système* $AgSbTe_2$-PbTe. Note (*) de Mme **Huguette Rodot**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Recherche de l'existence de solutions solides entre deux composés semi-conducteurs, l'un ternaire : $AgSbTe_2$ et l'autre binaire : PbTe. Étude de la structure cristalline et des propriétés thermiques et électriques.

Les études antérieurement entreprises sur les semi-conducteurs $AgSbTe_2$ et PbTe nous ont incitée à rechercher l'existence et les propriétés éventuelles de solutions solides entre ces deux composés.

Certaines caractéristiques du composé ternaire $AgSbTe_2$ ont déjà été données ([1]), ([2]), ([3]). Sa structure est cubique, du type NaCl, sa constante de réseau à 25° C est $a = 6{,}08$ Å, mais sa lacune d'énergie ΔE n'a pas été indiquée.

Le composé PbTe a été étudié par de nombreux auteurs ([4]), ([5]), ([6]). Ce corps, de structure cubique (NaCl), a une température de fusion $t_f = 917°$ C, une constante de réseau $a = 6{,}44$ Å et une lacune d'énergie $\Delta E = 0{,}32$ eV.

L'identité de structure de ces deux corps était un facteur favorable pour l'existence de solutions solides.

Les préparations ont été effectuées directement à partir des éléments, dans un système de creusets à écoulement laminaire, afin de limiter l'évaporation des composants volatils : tellure, antimoine. Dans cette méthode, l'échappement des vapeurs se fait par des interstices réduits au minimum. L'essentiel du montage consiste en deux enveloppes de graphite s'ajustant l'une dans l'autre avec une précision de 1/100e de millimètre. Pour une tension de vapeur de tellure de 400 mm, l'évaporation ne dépasse pas 1.10^{-5} % en 1 h.

La fusion, en four à induction, est faite rapidement. Elle n'a été suivie d'aucun recuit.

Les lingots obtenus ont été analysés aux rayons X (méthode Debye-Scherrer), et par micrographie. Outre le paramètre de réseau : la température de fusion, la conductivité électrique σ et le pouvoir thermoélectrique α ont été déterminés en fonction de la composition. De plus, α et σ ont été mesurés en fonction de la température pour les composés $AgSbTe_2$ et $AgSbTe_2$-PbTe 60/40; enfin, pour ces deux derniers composés, la conductivité thermique et l'absorption optique ont été étudiées.

Résultats. — Les analyses aux rayons X montrent que, dans le domaine de composition situé entre 0 et 40 % de PbTe, les alliages obtenus sont des solutions solides. La structure est cubique (NaCl). Pour les autres compositions, les clichés révèlent l'existence de deux phases, l'une étant PbTe et l'autre la limite de la solution solide.

Le paramètre du réseau varie de manière continue dans toute la zone d'existence des solutions solides, de 6,08 Å pour $AgSbTe_2$ à 6,16 Å pour la solution 60/40 (*fig.* 1). La température de fusion t_f croît de 590° C pour $AgSbTe_2$ à 640° C pour la solution 60/40 (*fig.* 1).

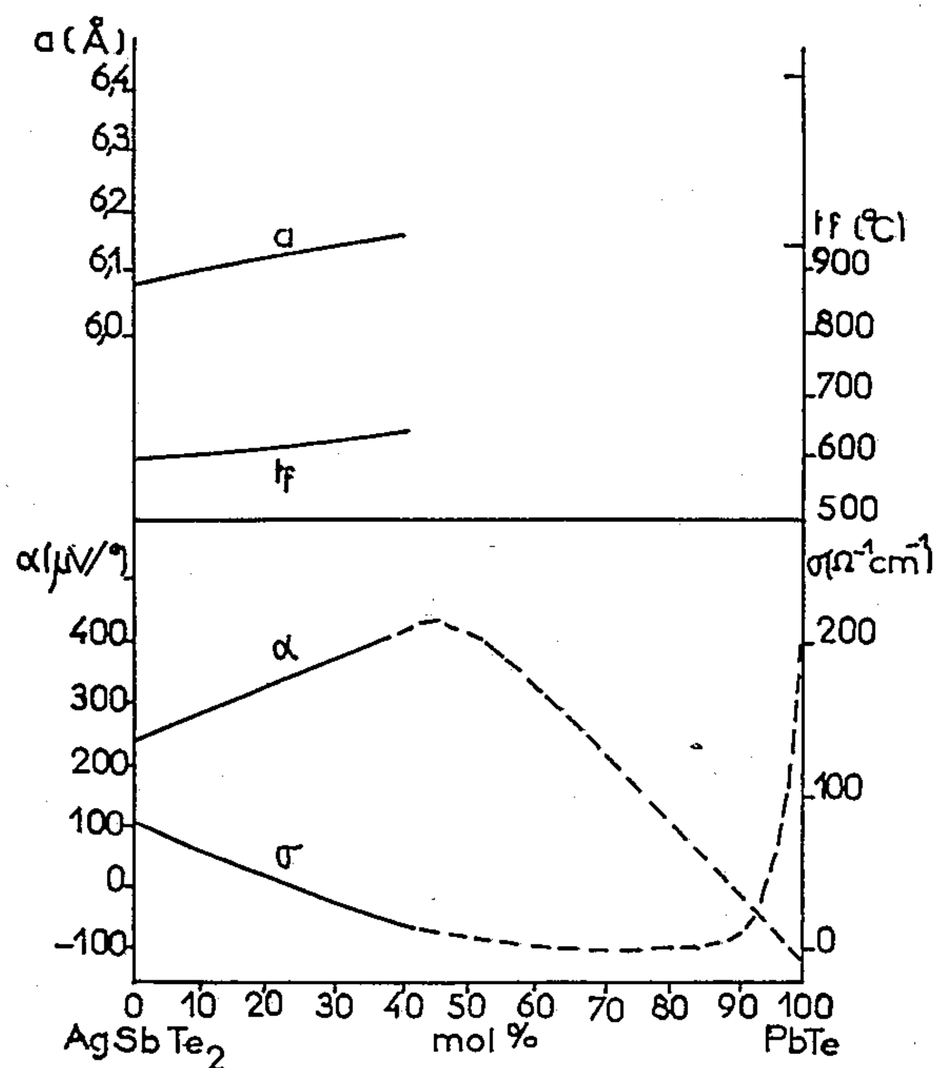


Fig. 1.

Les examens micrographiques ont confirmé la présence d'une phase unique dans le domaine de composition situé entre 0 et 40 % de PbTe.

Les courbes de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique, en fonction de la composition, présentent un changement de pente net

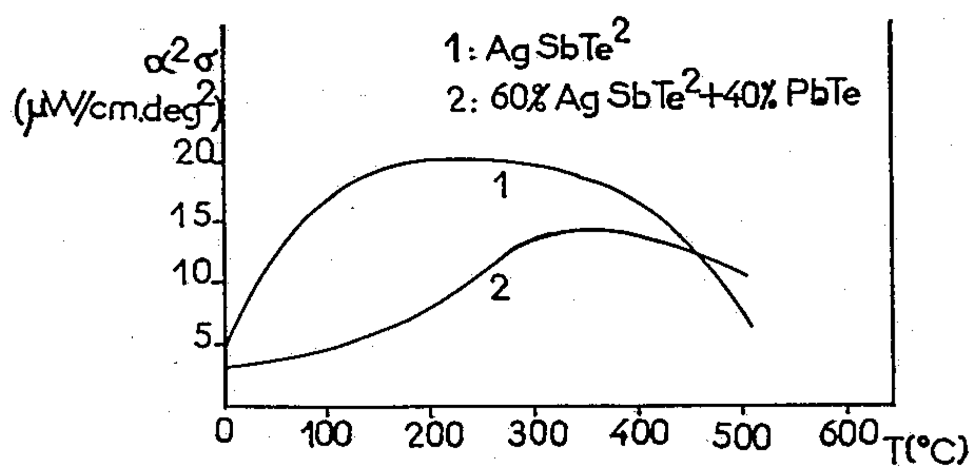


Fig. 2.

dans la zone des solutions de composition voisine de 60/40 (*fig.* 1). Il a été aussi vérifié que la conductivité thermique de la solution 60/40 était inférieure de 40 % à celle de $AgSbTe_2$.

Les courbes représentant $\alpha^2\sigma$ en fonction de la température pour $AgSbTe_2$ et pour la solution 60/40 (*fig.* 2) ont un maximum vers 250 et 300° C

respectivement. A 500° C, $\alpha^2\sigma$ est plus élevé pour la solution solide que pour $AgSbTe_2$.

Enfin, pour le composé $Ag\,Sb\,Te_2$, des échantillons contenant environ 2.10^{18} trous libres par centimètre cube présentent un seuil d'absorption optique correspondant à une lacune d'énergie $\Delta E \sim 0{,}27$ eV, et une mobilité de Hall $\mu_p = 360$ cm²/V.s dans un champ magnétique de 13 000 Gs.

L'étude qui précède montre qu'il existe des solutions solides semi-conductrices entre le composé ternaire $AgSbTe_2$ et le composé binaire PbTe de même structure cristalline, et que ces dernières pourraient posséder des propriétés intéressantes comme thermoéléments.

(*) Séance du 2 novembre 1959.

(1) J. H. Wernick et K. E. Benson, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, nos 1-2, 1957, p. 157-158.
(2) V. P. Zhuze, Z. M. Sergeeva et E. L. Shtrum, *J. Tech. Fiz. S. S. S. R.*, 28, n° 10, 1958, p. 2093-2108.
(3) J. H. Wernick, S. Geller et K. E. Benson, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, nos 2-3, 1958, p. 240-248.
(4) N. V. Kolomoec, T. S. Stavitskaïa et L. S. Stil'bans, *J. Tech. Fiz. S. S. S. R.*, 27, n° 1, 1957, p. 73-87.
(5) E. D. Deviatkova, J. *Tech. Fiz. S. S. S. R.*, 27, n° 3, 1957, p. 461-466.
(6) E. Z. Gerstein, T. S. Stavitskaïa et L. S. Stil'bans, *J. Tech. Fiz. S. S. S. R.*, 27, n° 11, 1957, p. 2472-2483.

MAGNÉTISME. — *Variations thermiques des constantes d'anisotropie et de l'aimantation spontanée de la magnétoplombite.* Note de MM. **René Pauthenet** et **Guy Rimet**, transmise par M. Louis Néel.

La variation isotherme de l'aimantation suivant le champ, lorsque celui-ci est perpendiculaire à l'axe *c*, a permis de déterminer les valeurs des deux constantes d'anisotropie K_1 et K_2 et de l'aimantation spontanée de la magnétoplombite. L'étude a été faite de 2,3° K jusqu'au point de Curie.

Il résulte des études antérieures faites sur la magnétoplombite, $6\,Fe_2O_3.PbO$ qu'à la température ordinaire, cette substance est uniaxe [1] et que l'axe *c* est de facile aimantation [2], [3]; l'énergie magnétocristalline peut être représentée par l'expression $K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta$ où K_2 est de l'ordre du centième de K_1, θ désignant l'angle de l'aimantation spon-

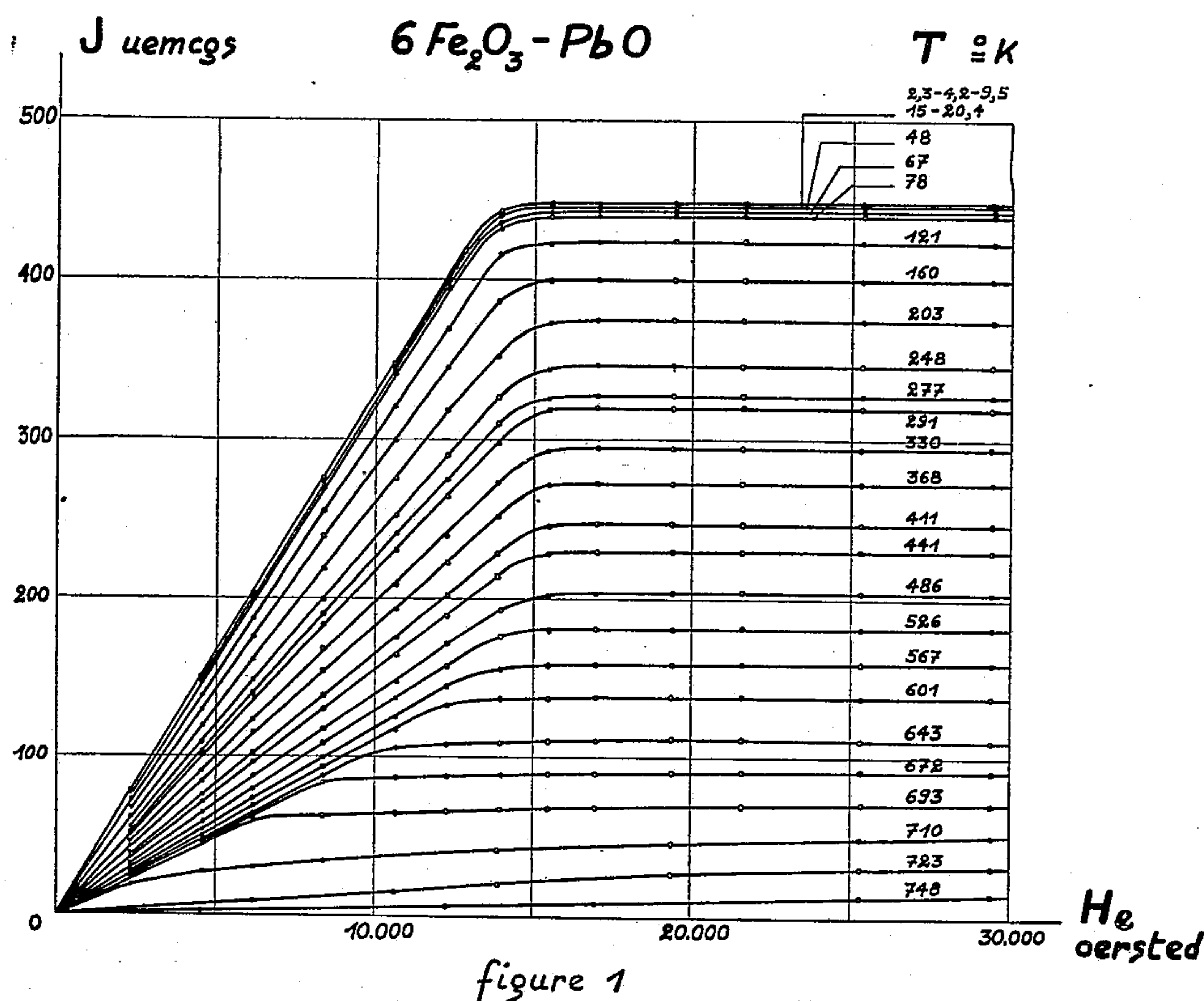


figure 1

tanée J_s avec l'axe *c*; enfin, le processus d'aimantation obéit au mécanisme des phases [3], [4]. Dans cette Note, nous donnons les variations thermiques complètes des deux constantes d'anisotropie K_1 et K_2 et de l'intensité d'aimantation spontanée J_s; la variation thermique de K_1 entre 77 et 293° K, a déjà fait l'objet d'une Note récente de G. Villers [5]. Pour cette étude, nous avons taillé un monocristal de magnétoplombite

en forme d'ellipsoïde de révolution allongé, d'axes 3,8 et 5,6 mm. Le champ magnétique, variable de façon continue jusqu'à 30 000 Oe, est appliqué dans une direction perpendiculaire à l'axe *c*, qui correspond au grand axe de l'ellipsoïde; nous désignerons par *n* le coefficient de champ démagnétisant dans cette direction. Les aimantations sont mesurées suivant le champ, par la méthode d'extraction axiale, avec une erreur maximale inférieure à 1 %. Les variations isothermes de l'aimantation avec le champ extérieur H_e ont été tracées à diverses températures, comprises entre 2,3 et 748° K, définies à plus ou moins 0°,5. L'ensemble des isothermes est

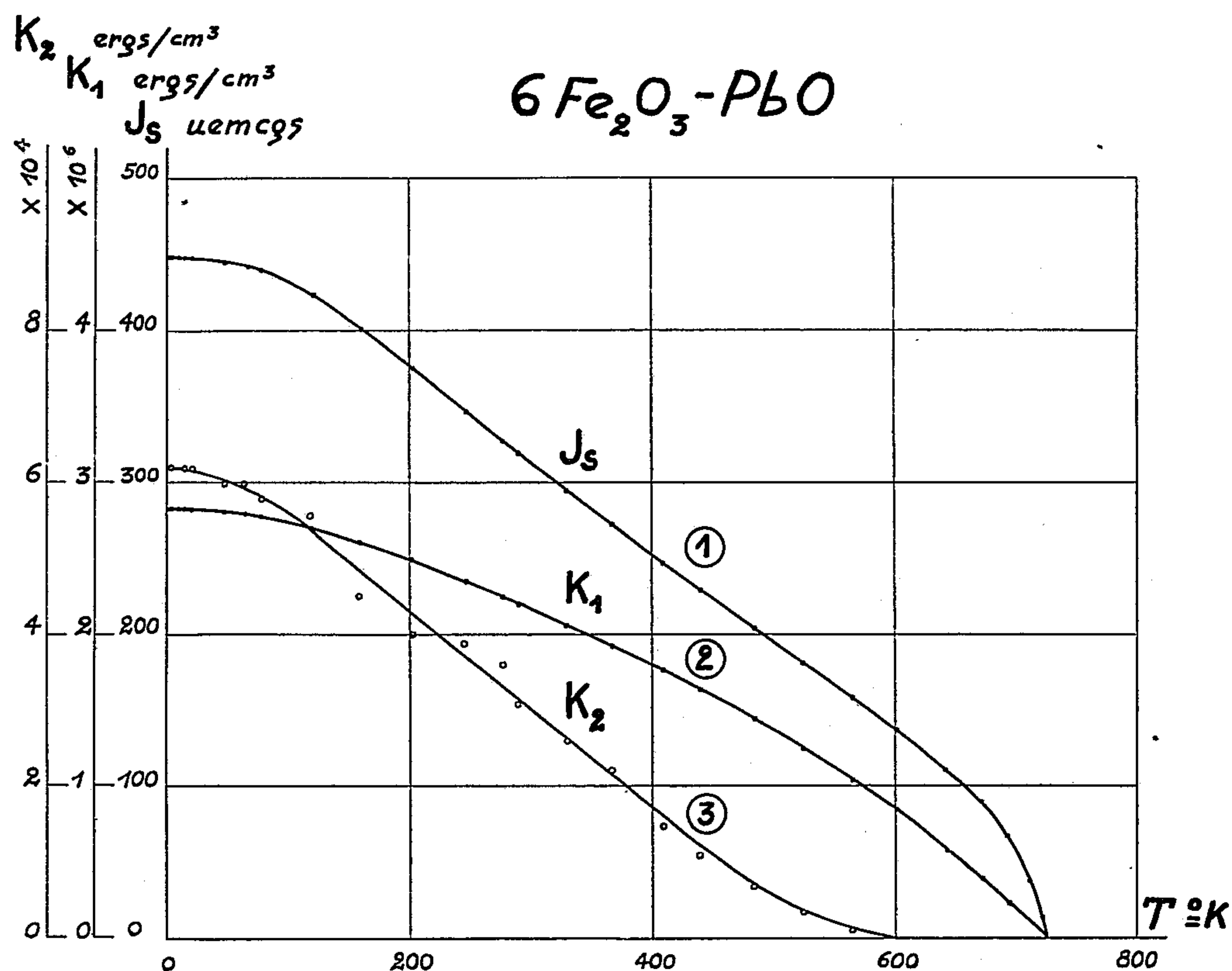


figure 2

représenté sur la figure 1; sauf dans la région du point de Curie où commence à se manifester l'influence du comportement paramagnétique de l'ion Fe^{3+}, l'aimantation J croît à peu près linéairement avec H_e jusqu'à des valeurs de ce dernier de l'ordre de 14 000 Oe; pour des champs supérieurs, à la précision de l'expérience, l'aimantation est constante et égale à l'aimantation spontanée J_s. Cette allure de courbe indique que dans tout l'intervalle de températures considéré, K_2 reste petit vis-à-vis de K_1. La courbe 1 (*fig.* 2) représente la variation thermique de l'intensité d'aimantation spontanée J_s; le point de Curie est à 725° K; la valeur de l'aimantation à saturation absolue, rapportée à $6\,Fe_2O_3.PbO$, est égale à 18,6 μ_B; elle

est de 7 % inférieure à la saturation absolue théorique de 20 μ_B ([6]), ([7]). Les constantes K_1 et K_2 ont été déterminées par une méthode indiquée par W. Sucksmith et J. E. Thompson ([8]); on porte sur un graphique, pour chaque température, la variation de H_e/J en fonction de J^2; la courbe est une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à $n+(2K_1/J_s^2)$ et la pente à $4K_2/J_s^4$. Les déterminations de K_1 et K_2 sont faites avec des erreurs respectives de 2 et 15 %; leurs variations thermiques sont représentées suivant les courbes 2 et 3 (*fig.* 2); elles sont toujours positives, avec K_2 au plus égal à $K_1/50$; l'axe *c* reste axe de facile aimantation. Les valeurs de K_1, K_2 et J_s, aux très basses températures, nous permettraient d'établir des lois d'approche au zéro absolu pour chacune de ces grandeurs; il serait vain d'en tirer, dès maintenant, des conclusions sans connaître les variations thermiques des aimantations spontanées de chacun des cinq types d'ions ferriques.

(1) V. Adelsköld, *Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi*, 12 A, n° 29, 1, 1938.
(2) G. Villers, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2973.
(3) R. Pauthenet et G. Rimet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 656.
(4) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 5, 1944, p. 241.
(5) G. Villers, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1337.
(6) J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter et G. W. Oosterhout, *Philips Technical Review*, 13, 1952, p. 194.
(7) E. F. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet et S. Pickart, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 404.
(8) W. Sucksmith et J. E. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, 225, 1954, p. 362.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Étude d'optique électronique à la cuve rhéographique, en régime de charge d'espace par la méthode d'injection de courant.* Note (*) de M. **Jacques Bonnerot**, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans une Note antérieure j'avais montré la possibilité d'étude de canon plan à la cuve rhéographique, en régime de charge d'espace, par une méthode d'injection de courant et d'approximations successives. Les sondes d'injection n'étaient pas disposées régulièrement et chaque nouveau problème nécessitait la réalisation d'un modèle. Aussi avons-nous songé à fabriquer une cuve utilisable quel que soit le problème à étudier. La mise en parallèle de sondes sera obligatoire. Comment peut-elle se faire ? Considérons d'abord le cas plan.

Étude d'un modèle universel. — 1° Sondes disposées sur une même équipotentielle : U, h, k, n, n' et I (1) sont les mêmes pour toutes les sondes, donc $i' = pi$, p étant le nombre de sondes placées sur l'équipotentielle U et i le courant injecté dans une sonde quelconque.

2° Sondes disposées sur deux équipotentielles voisines.

La mise en parallèle de plusieurs rangées de sondes est possible; l'expérience montre que les valeurs de potentiel au niveau de ces rangées ne doivent pas différer de plus de 10 % autour d'une valeur moyenne. Aussi l'impédance mise entre les rangées à l'extérieur doit-elle être égale à environ 100 fois l'impédance entre sondes.

Pour ces expériences, la maille élémentaire a été prise égale à 1 cm³. Ce choix permet de rendre compte avec précision des phénomènes au voisinage de la cathode. Pour une sonde constituée par un fil la hauteur minimum d'électrolyte est égale à 1 cm mais des résistances en carbone aggloméré permettent d'opérer avec des hauteurs d'électrolyte plus faibles. Le fond d'une cuve a été tapissé au moyen de ces résistances en conservant la dimension de la maille. Ce montage à résistances a été utilisé pour étudier une diode plane indéfinie considérée, soit comme un problème plan, soit comme un problème de révolution. Dans la représentation plane les n sondes placées sur une même équipotentielle étaient alimentées ensemble et les rangées ainsi formées étaient mises en parallèle. Dans la représentation de révolution l'idée de relier les sondes disposées sur une même équipotentielle a été conservée, mais avec une légère modification.

Reprenons la loi d'injection

$$i = \frac{K' h}{\sqrt{U'}}.$$

Dans le cas plan h est le même dans toute la cuve. Dans le cas de révolution h est fonction de la distance r à l'axe du point considéré, et le courant d'alimentation i'_t d'une rangée de sondes correspondant à une équipotentielle est calculé à partir de la relation précédente et ajusté par une

résistance série variable

$$\frac{i'_i}{i_1} = \frac{\sum_{0}^{p}{}' h_n}{h_1},$$

i'_1 et h_1 désignent le courant parcourant la sonde 1 et la hauteur d'électrolyte au niveau de cette sonde (*fig.* 2).

La répartition de ce courant entre les p sondes est obtenue automatiquement en plaçant une résistance R' de valeur convenable entre deux sondes consécutives. Soit R_1, R_2, R_3, ... les impédances sonde-cathode qui se réduisent à une résistance. Les phénomènes capacitifs étaient négligeables aux fréquences utilisées ; R'_1, R'_2, R'_3 représentent les résistances à placer entre les sondes, d'où la figure 3 :

$$R'_j = \frac{R_j h_j - R'_{j+1} h_{j+1}}{\sum_{j+1}^{p} h_p}.$$

h_j, hauteur d'électrolyte au niveau de la sonde j'. R_1, R_2, R_3 sont fonction de la géométrie de la cuve et de la conductivité de l'électrolyte. Pour une cuve donnée, l'expérience montre que si la conductivité de l'électrolyte varie de moins de 30 % les résistances calculées conviennent encore fort bien. La densité de courant I doit être constante le long d'une équipotentielle. S'il n'en est pas ainsi nous aboutissons à une formule plus compliquée mais applicable cependant.

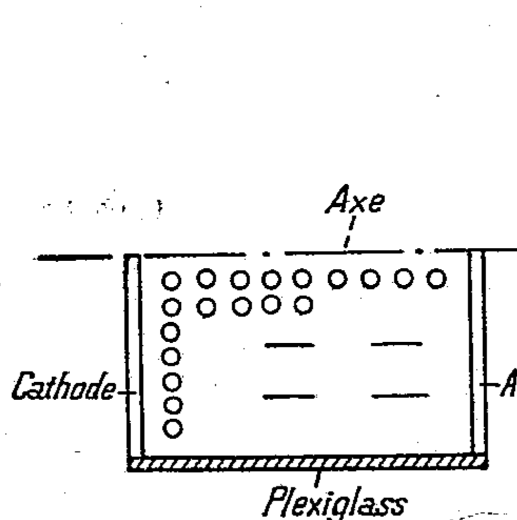


Fig. 1.

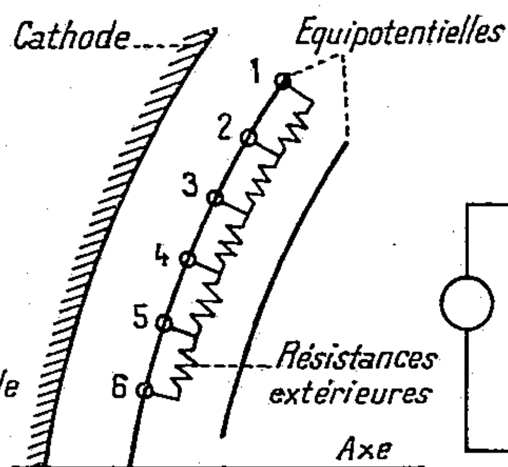


Fig. 2.

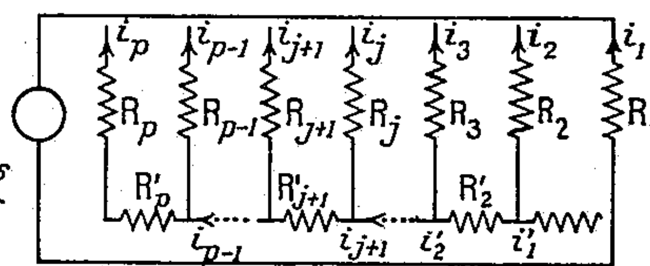


Fig. 3.

Un modèle universel de cuve en vue de l'étude de problèmes de révolution fut réalisé. A partir de l'axe et jusqu'à 10 cm nous avons disposé des résistances et au-delà des fils. La méthode fut contrôlée sur un canon étudié par la méthode du fond modelé [2] et par une méthode de correction mathématique mise au point par M. Picquendar. La méthode d'injection donne des résultats identiques aux deux autres.

Étude de l'optique électronique d'un klystron reflex à la cuve rhéographique. — Toutes ces conditions ont permis d'aborder l'étude du klystron

reflex TH 2220 B. Ce tube comprend trois parties : le canon, le tube de glissement, le réflecteur et il faut connaître les trajectoires dans le canon et le tube de glissement pour pouvoir étudier l'optique électronique de l'espace réflecteur. Les résultats obtenus pour le canon après deux approximations successives ont été vérifiés sur montage à vide entretenu (canon à l'échelle 2,5) et par l'application de la méthode de correction de M. Picquendar ([3]).

Dans les trois cas, les résultats furent pratiquement identiques. L'étude des trajectoires dans le tube de glissement (région où seule règne la charge d'espace) par la méthode d'injection (une seule approximation suffit) et par le calcul montre que le diamètre du cross over est le même dans les deux méthodes. Les positions du cross over sont légèrement différentes (2 cm à l'échelle du modèle 75). L'écart est attribué à la présence des grilles.

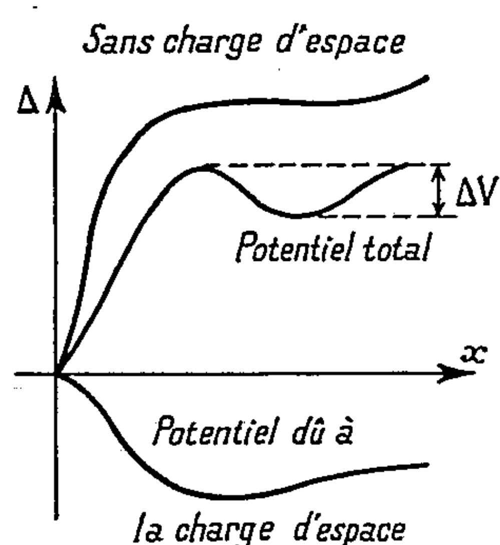


Fig. 4.

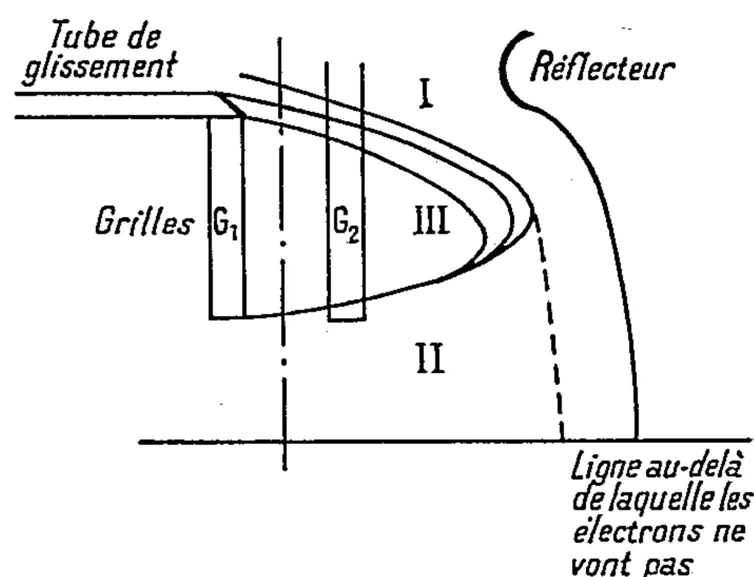


Fig. 5.

Pour le réflecteur nous avons opéré d'une façon un peu plus spéciale car nous devons distinguer trois régions dans l'espace grille-réflecteur :

1° où il n'y a pas de faisceau donc pas d'injection;

2° où il y a à la fois le faisceau aller et retour;

3° où il n'y a que le faisceau revenant vers les grilles

2° et 3° sont limités par la trajectoire aller de l'électron périphérique. La différence de densité de courant entre ces deux régions nécessite l'utilisation sur chaque équipotentielle de deux potentiomètres d'injection. La densité est plus grande dans la région comprise entre l'axe et la trajectoire périphérique. Il fallut d'abord tracer la carte sans injection puis faire deux approximations successives (la troisième donne le même résultat que la seconde).

(*) Séance du 14 septembre 1959.

([1]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1824.

([2]) Musson-Genon, *Onde électrique*, n° 255, juin 1948.

([3]) Cahen et Picquendar, *Les effets de la charge d'espace dans les canons à électrons.*

PHYSIQUE QUANTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude de la structure de l'ion* FHF^- *à l'aide de la méthode de l'interaction de configurations.* Note de MM. **Savo Bratož** et **Georges Bessis**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un intérêt considérable a été porté à la molécule-ion FHF^- contenant la plus courte liaison hydrogène qu'on connaisse. On sait que dans le cristal KHF_2 cet ion est linéaire et symétrique; la présence du proton au centre de symétrie de l'ion a été établie par plusieurs méthodes [(1) à (5)]. La distance FF est de 2,25 Å (1). L'ion est stable et son énergie de liaison est de 4,30 eV (6). Sa structure électronique a été, par contre, peu étudiée (7), (8) bien que de telles études paraissent intéressantes en vue des questions concernant la nature de la liaison hydrogène. On a donc entrepris le calcul, par la Mécanique ondulatoire, des propriétés électroniques de FHF^-; le calcul a été effectué pour la distance expérimentale ($R_{FH} = R_{HF} = 1,125$ Å) : la méthode utilisée était, en principe, celle de l'interaction de configurations avec, comme base, les orbitales atomiques de Hartree-Fock pour l'atome F et l'orbitale $1s$ ($\zeta = 1$) pour l'atome H. On a cependant simplifié le calcul par un procédé qui a été utilisé précédemment avec succès (9), (10); il consiste à introduire les simplifications suivantes : 1° On considère les deux électrons $1s$ de chaque atome de fluor comme faisant partie du cœur; ils sont donc représentés par les opérateurs $(2J_{1s} - K_{1s})$ associés aux deux atomes de fluor; 2° Seules les intégrales monocentriques sont calculées exactement à partir des orbitales de Hartree-Fock; dans toutes les intégrales di- et tricentriques on remplace les orbitales de Hartree-Fock par les orbitales de Slater avec $\zeta = 2,512$. De plus, on a approché certaines intégrales tricentriques, notamment celles d'échange, $(\chi_a\chi_b|\chi_a\chi_c)$ et $(\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_c)$ par la formule de Mulliken (11). Les simplifications énumérées une fois introduites, on a effectué le calcul de l'interaction de configurations en tenant compte de toutes les configurations associées à la couche L. Pour l'état fondamental, ceci conduit à une matrice carrée d'ordre 11.

Le calcul donne, pour l'énergie totale de l'ion, la valeur de —199,5742 u.a., cette valeur comprend également la partie associée au cœur $(1s)^2_{F_a}\,(1s)^2_{F_b}$. La valeur calculée ne diffère que de 0,49 % de la valeur expérimentale (— 200,5494 u. a.), ce qui est un résultat attendu. La valeur théorique de l'énergie de liaison, définie comme 1/2 $(E_{FH\bar{F}} - E_F - E_{\bar{F}} - E_H)$, est de 4,83 eV. Cette valeur se compare favorablement avec la valeur expérimentale de 4,30 eV (6). La mécanique ondulatoire permet, en conséquence, d'expliquer la stabilité de cette molécule bien qu'une partie de l'accord constaté entre la théorie et l'expérience soit sans doute fortuit. Le fait que la valeur théorique de l'énergie de liaison est supérieure à la

valeur expérimentale est probablement dû : *a.* aux approximations utilisées dans le calcul et *b.* au fait qu'un des produits de dissociation est l'ion F^- qui est mal représenté par la base utilisée; l'énergie de liaison est, en quelque sorte, « artificiellement » relevée. Un autre résultat intéressant concerne les niveaux électroniques excités; le calcul les situe à plus de 19,61 eV au-dessus de l'état fondamental ${}^1\Sigma_g^+$; la valeur citée est relative à l'état excité le plus bas ${}^3\Sigma_g^+$. Ce résultat paraît surprenant et signifie probablement que l'ion FHF^- ne possède qu'un état électronique stable. En effet, si l'on compare les niveaux électroniques de FHF^- aux niveaux du système $FH + F^-$, on se rend compte que seul l'état fondamental se trouve stabilisé lorsqu'on rapproche F^- de FH (*fig.* 1). L'atome d'hydrogène n'est donc divalent que dans des conditions assez spéciales.

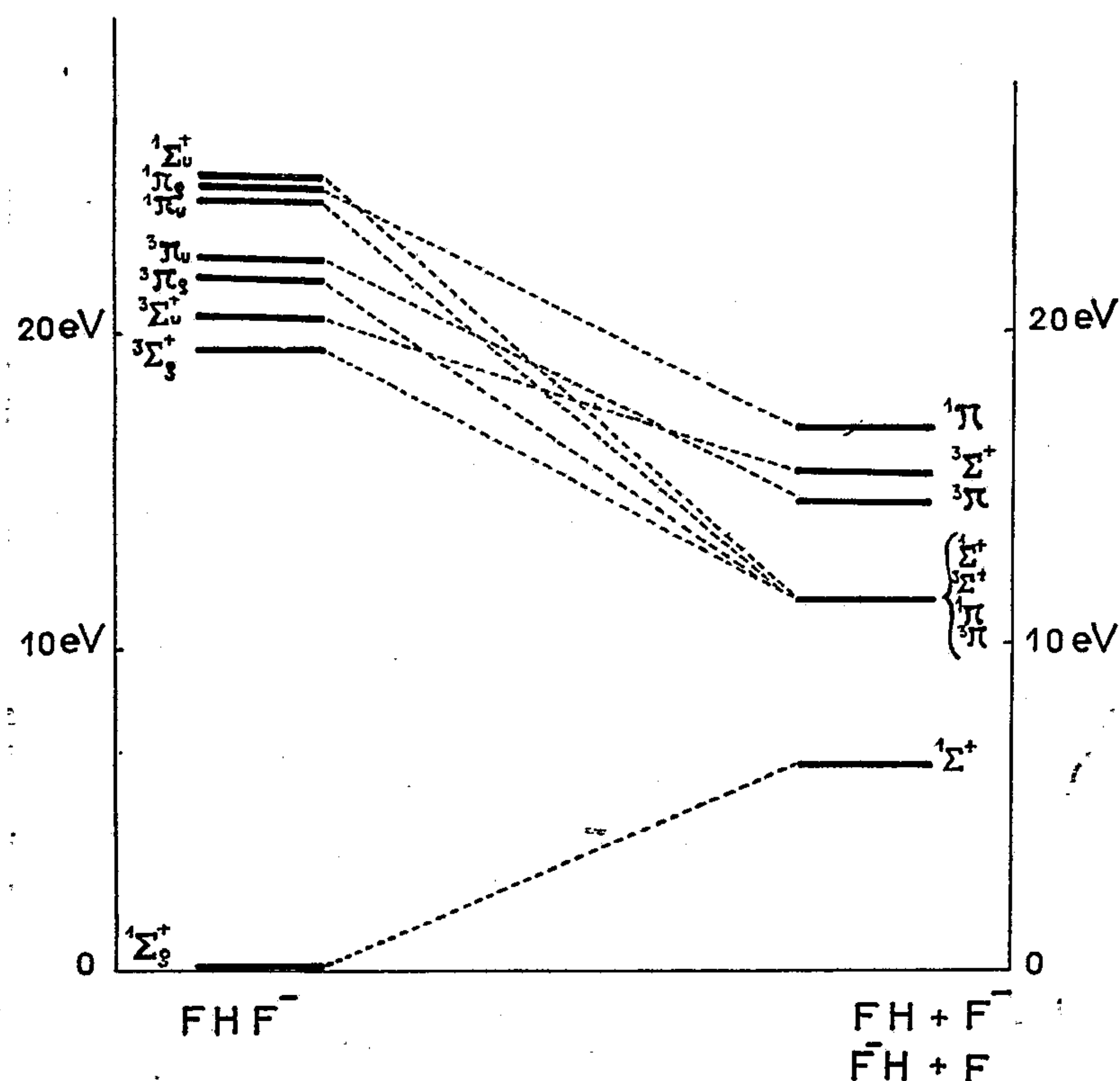


Fig. 1. — Diagramme de corrélation.

Cependant, pour l'état fondamental, le modèle électrostatique de la liaison hydrogène paraît à peu près valable; en effet, l'analyse de la population électronique selon Mulliken ([12]) montre que l'atome H porte une charge formelle positive :

$$\underset{F}{-0{,}57} \qquad \underset{H}{+0{,}14} \qquad \underset{F;}{-0{,}57}$$

ceci est la base du modèle électrostatique.

(1) S. W. Peterson et H. A. Levy, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 704.
(2) R. Newman et R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1207.
(3) J. A. A. Ketelaar et W. Vedder, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 654.
(4) K. S. Pitzer et E. F. Westrum, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 526.
(5) J. S. Waugh, F. B. Humphrey et D. H. Yost, *J. Chem. Phys.*, 57, 1953, p. 486.
(6) T. C. Waddington, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 25.
(7) S. Nagahara, *Prog. Repts Research Group for the Study of Molecular Syructure*, University of Tokyo, Dept. of Phys., 3, 1954, p. 17.
(8) H. Hamamo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 1957, p. 741.
(9) S. Aburto, R. Gallardo, R. Muñoz, R. Daudel et R. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 247, 1959, p. 563.
(10) S. Basu, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 689.
(11) R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 497.
(12) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1833.

(*Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée,*
155, rue de Sèvres, Paris-15e.)

LUMINESCENCE. — *Calcul des spectres d'émission par l'emploi de diagrammes à plusieurs coordonnées de configuration.* Note de M. **Daniel Curie**, présentée par M. Francis Perrin.

Si l'on décrit la position de chaque ion par une coordonnée q_i, au lieu d'employer une seule coordonnée de configuration pour l'ensemble du cristal, les bandes d'émission restent gaussiennes dans l'approximation de Condon. A chaque q_i correspond une largeur partielle; ces largeurs partielles s'ajoutent quadratiquement pour donner la largeur totale de la bande.

1. Considérons dans un cristal un ion luminogène tel que Tl^+ dans KCl, interagissant avec les autres ions du réseau. Soit q_1 la distance au Tl^+ des premiers voisins Cl^-, q_2 la distance des seconds voisins K^+, q_i la distance des voisins d'ordre i. L'énergie potentielle du système luminogène + réseau sera posée :

$$U^e(q_1, q_2, \ldots, q_N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} k_i^e (q_i - q_{i0}^e)^2 + C^e$$

lorsque le luminogène est dans l'état excité, et

$$U^f(q_1, q_2, \ldots, q_N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} k_i^f (q_i - q_{i0}^f)^2 + C^f$$

lorsqu'il est dans l'état fondamental.

Dans le cas de KCl (Tl), F. E. Williams a utilisé une telle formulation, avec deux coordonnées q_1, q_2 (1). Mais lors du calcul des spectres d'émission, Williams, pour n'avoir à manier qu'une seule coordonnée de configuration q_1, suppose que le reste du réseau prend la position d'énergie minimale : cette condition détermine q_2 en fonction de q_1.

L'approximation ainsi effectuée est assez bonne dans le cas particulier de KCl (Tl), car les centres Tl^+ sont très localisés et l'influence des seconds voisins est faible. Néanmoins il est clair, d'après le principe de Franck et Condon, que si *avant* la transition optique il est permis de supposer que les ions ont atteint leur position d'équilibre, *après* la transition ils ont conservé leur position initiale et, par suite, ne sont plus dans leur état d'équilibre. Ceci conduit à retoucher légèrement les valeurs de l'énergie de la transition données par Williams, à les abaisser pour l'émission et les augmenter pour l'absorption. La correction est faible, 0,15 eV environ.

2. Une transition possible d'émission s'effectue entre l'état excité E^e, dans lequel les différents oscillateurs q_i sont caractérisés par des nombres quantiques n_i, et l'état fondamental E^f, dans lequel les oscillateurs sont caractérisés par des nombres quantiques m_i. Les énergies respectives de

ces deux états sont

$$E^e_{n_i} = \sum_{i=1}^{N} \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega^e_i + C^e,$$

$$E^f_{m_i} = \sum_{i=1}^{N} \left(m_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega^f_i + C^f,$$

ω^e_i, ω^f_i sont les pulsations respectives des vibrations des ions i lorsque le luminogène est dans l'état excité ou dans l'état fondamental.

Les fonctions d'onde décrivant ces deux états font intervenir respectivement les produits

$$\prod_{i=1}^{N} \psi^e_{n_i}(q_i), \qquad \prod_{i=1}^{N} \psi^f_{m_i}(q_i)$$

de fonctions propres des oscillateurs harmoniques :

$$\frac{1}{2} k^e_i (q_i - q^e_{i0})^2, \qquad \frac{1}{2} k^f_i (q_i - q^f_{i0})^2.$$

La probabilité de cette transition est, dans l'approximation de Condon, proportionnelle au carré de l'élément de matrice :

$$\mu^{ef}_{n_i m_i} = \prod_{i=1}^{N} \int \psi^{e*}_{n_i}(q_i) \psi^f_{m_i}(q_i)\, dq_i.$$

Avant l'émission, la distribution de Boltzmann est réalisée entre les différents états vibrationnels n_i; il faut affecter chacun d'eux du poids :

$$a_{n_i} :: \exp\left[-\frac{n_i \hbar \omega^e_i}{kT}\right].$$

L'intensité d'émission à la fréquence ν est ainsi

$$I(h\nu) = \sum_{n_i} \sum_{m_i} a_{n_i} |\mu^{ef}_{n_i m_i}|^2 \delta[E^e_{n_i} - E^f_{m_i} - h\nu],$$

la fonction δ étant introduite pour respecter la conservation de l'énergie.

3. Nous faisons maintenant l'approximation semi-classique : les états finaux vibrationnels m_i sont élevés et les $\psi^f_{m_i}(q_i)$ n'existent que pour leur amplitude classique Q_i :

$$\mu^{ef}_{n_i m_i} = \prod_{i=1}^{N} \psi^{e*}_{n_i}(Q_i).$$

La transition est supposée effectuée à position fixe des ions, déterminée par Q_i. Son énergie est alors

$$h\nu = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} k^e_i (Q_i - q^e_{i0})^2 + C^e - \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} k^f_i (Q_i - q^f_{i0})^2 - C^f.$$

Les Q_i étant peu différents des q_{i0}^e, il vient au premier ordre :

$$h\nu = h\nu_0 + \xi,$$

$$\xi = -\sum_{i=1}^{N} k_i^f (q_{i0}^e - q_{i0}^f)(Q_i - q_{i0}^e),$$

$$h\nu_0 = C^e - C^f - \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} k_i^f (q_{i0}^e - q_{i0}^f)^2.$$

La somme double figurant dans I ($h\nu$) s'évalue en calquant un formalisme développé précédemment par M. Lax ([2]). On trouve que la bande d'émission est gaussienne, centrée sur la fréquence ν_0, et de moment σ donné par

$$2\sigma^2 = \sum_{i=1}^{N} \frac{[k_i^f (q_{i0}^e - q_{i0}^f) a_i^e]^2}{\operatorname{th} \frac{\hbar \omega_i^e}{2kT}},$$

a_i^e, amplitude classique de la vibration de l'oscillateur q_i.

Les largeurs dues aux différents oscillateurs q_i s'ajoutent quadratiquement; chacune des largeurs partielles introduites par les coordonnées q_i varie avec T selon la loi en $\operatorname{th}^{-1/2}$ qu'on déduirait du modèle à une seule coordonnée de configuration, mais la largeur de la bande ne suit elle-même cette loi simple que si toutes les fréquences ω_i^e sont égales.

(1) F. E. Williams, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 457; *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 780 et discussion de ce Mémoire par M. Lax.

(2) M. Lax, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1752.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés thermodynamiques des cristaux mixtes d'halogénures d'argent.* Note (*) de M. **Henri Chateau**, présentée par M. Paul Pascal.

Faisant suite aux deux Notes précédentes ([1]), ([2]), nous exposons les résultats de l'étude thermodynamique du système ClAg-IAg.

Le diagramme d'équilibre de ce système présente une lacune analogue à celle du système BrAg-IAg. Des résultats non publiés montrent que ClAg n'accepte dans son réseau que 5 % d'iodure à 25° C et 9,3 % à 70° C. La teneur en ClAg des cristaux du type hexagonal, riche en iodure, n'a pas encore pu être déterminée avec précision mais elle est très faible (de l'ordre de 5 %). Les cristaux mixtes cubiques faces centrées (c. f. c.) à forte teneur en chlorure ont une maille a qu'on peut considérer comme linéaire en fonction du pourcentage molaire i en iodure ([3])

$$a(\text{Å}) = 5,5503 + 6,35.10^{-3}\, i. \tag{1}$$

Cependant, les cristaux de chloroiodure d'argent ne suivent pas la loi de Végard contrairement aux systèmes binaires précédemment étudiés. La maille de IAg c. f. c. étant de 6,143 Å à la pression de 1 atm ([2]), la loi de Végard conduirait à une valeur de $5,93.10^{-3}$ pour le coefficient de i dans l'équation (1), alors que la valeur expérimentale est $6,35.10^{-3}$.

Ce comportement spécial est confirmé par les propriétés thermodynamiques qui diffèrent de celles des deux systèmes ClAg-BrAg et BrAg-IAg.

Enthalpie libre de formation des cristaux mixtes de chloroiodure d'argent. — La teneur en iodure dans les chloroiodures d'argent étant inférieure à 10 %, le coefficient d'activité f_{ClAg} du chlorure d'argent dans la solution solide est voisin de 1 et toujours calculable avec une bonne approximation. Dans ces conditions, la détermination du rapport $f_{\text{IAg}}/f_{\text{ClAg}}$ conduit directement à la connaissance de f_{IAg} (*fig.* 1). On a montré ([1]) que le rapport $f_{\text{IAg}}/f_{\text{ClAg}}$ peut être déduit des mesures de la concentration des ions iodure et chlorure d'une solution aqueuse en équilibre avec la solution solide. Ces mesures ont nécessité la mise au point des méthodes de dosage de solutions 10^{-6} à 10^{-7} M en iodure et 2 à 3 M en chlorure de potassium. Pour obtenir une précision acceptable on a utilisé la radiochimie (^{131}I). Dans certains cas les résultats furent contrôlés par microdosage chimique des ions iodure suivant la technique catalytique décrite par Sandell et Kolthoff ([4]).

Connaissant f_{IAg} et f_{ClAg}, on peut déterminer l'enthalpie libre de formation des cristaux mixtes à partir des cristaux purs. Pour ce calcul, on a utilisé la valeur de la variation d'énergie libre qui accompagne la transformation allotropique de IAg_{hex} en $\text{IAg}_{\text{c.f.c.}}$ précédemment déterminée ([2]). Les enthalpies libres ainsi calculées sont supérieures à celles qui résulteraient d'un comportement « régulier » des solutions solides.

Chaleur de formation des cristaux mixtes. — L'étude des chlorobromures et des bromoiodures d'argent c. f. c. a montré que l'enthalpie ou chaleur de formation ΔH de ces cristaux mixtes peut être obtenue avec précision à partir des variations d'énergie de réseau existant entre une solution idéale et la solution réelle.

La même méthode appliquée aux solutions de chloroiodure d'argent a donné les résultats reportés figure 2. Comparés aux bromoiodures d'argent et pour une même teneur en iodure, les valeurs de ΔH sont beaucoup plus grandes. Ceci résulte du fait : 1° que la différence entre les paramètres des réseaux de ClAg et IAg c. f. c. est plus grande que la même différence

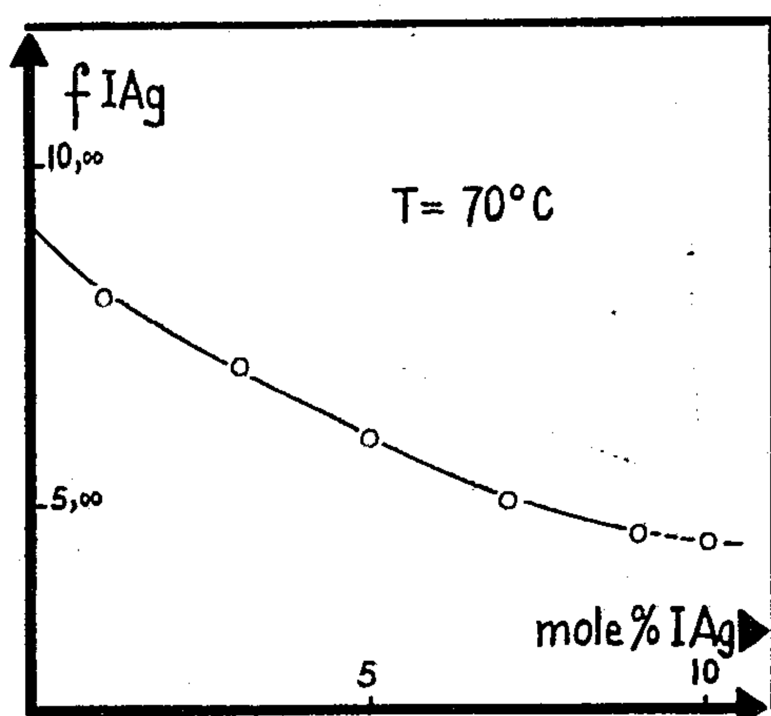


Fig. 1.

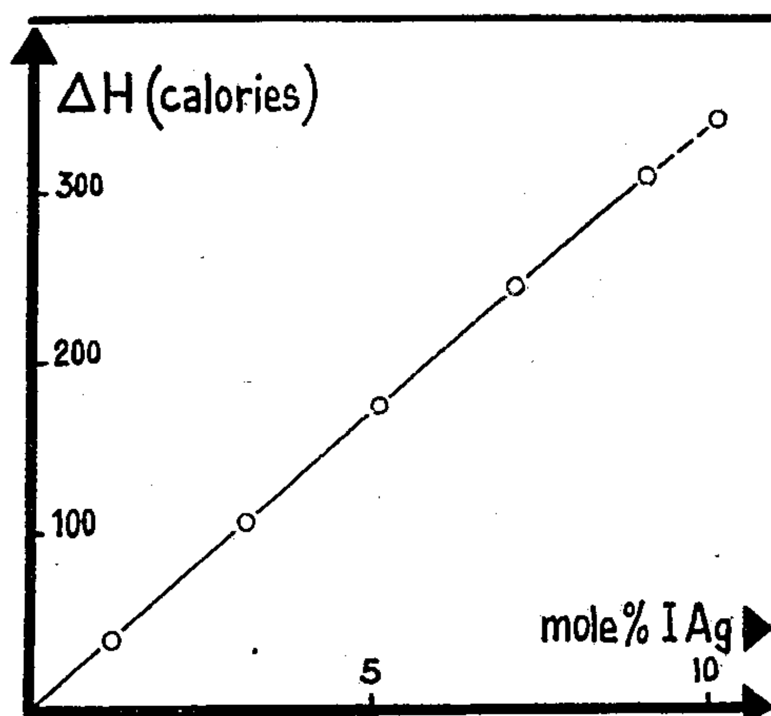


Fig. 2.

entre BrAg et IAg c. f. c.; 2° que la maille des solutions solides est toujours supérieure à la maille déduite de la loi de Végard.

Entropie. — Par définition, une solution régulière a même entropie qu'une solution idéale. Le comportement « non régulier » des solutions solides de chloroiodure d'argent se traduit toujours par un excès d'entropie par rapport à l'état idéal. On a reporté sur la figure 3 les variations d'entropie ΔS pour une solution idéale (ou régulière) et les variations d'entropie expérimentales. L'excès d'entropie observé rapproche les propriétés du système ClAg-IAg de celles de certains cristaux mixtes d'halogénures alcalins ayant un ion commun ([5]), ([6]). Dans tous ces cas, on observe simultanément une maille cristalline plus grande que la maille déduite de la loi de Végard et un excès d'entropie par rapport à l'état idéal. Pour rendre compte de ces phénomènes les auteurs ont émis l'hypothèse d'un ordre partiel à petite distance à l'intérieur des solutions solides et appliqué les théories de Wasastjerna ([7]) ou de Durham et Hawkins ([8]). Malheureusement, cette conception conduit à un manque d'entropie et non à un excès puisque dans ce type de solution solide, l'ordre des ions non communs est plus grand que dans la répartition au hasard. Devant cet échec, Mac Coy et Wallace ([9]) admettent la présence possible de défauts de Schottky dans les solutions solides. De tels défauts provoquent, en effet,

une expansion du volume molaire moyen des cristaux, ce qui équivaut à une sorte de dilution d'où accroissement de la variation de l'entropie. Cependant, le calcul aboutit à une concentration élevée des défauts de Schottky, supérieure à 2 % du volume des cristaux. Un calcul analogue effectué pour les chloroiodures d'argent conduit à des concentrations en défauts encore plus élevées.

Une telle concentration de défauts serait nettement décelable par des mesures de densité gravimétrique. Les expériences faites en ce sens nous ont montré qu'il n'y a qu'une différence négligeable entre les densités

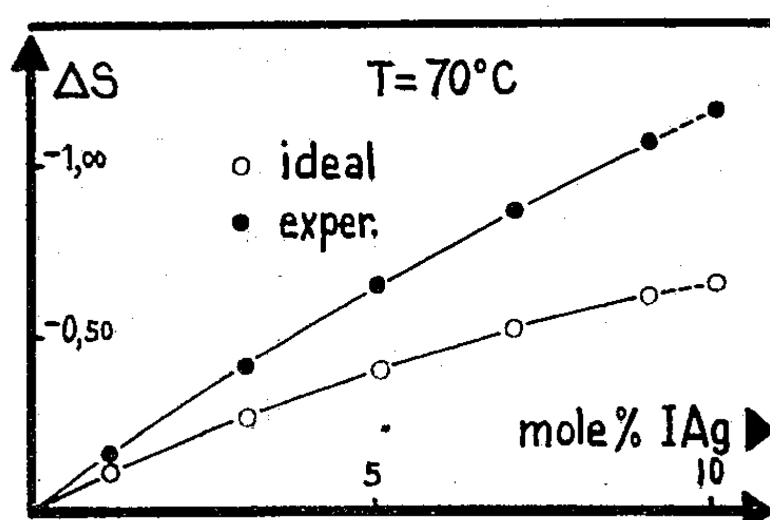


Fig. 3.

mesurées directement et celles calculées d'après les valeurs des mailles déterminées par rayons X.

Il est probable que cet excès d'entropie dépend de la différence du type de liaison existant entre les ions de la solution solide et les cristaux purs. On montre que s'il en est ainsi les cristaux mixtes de chloroiodure d'argent doivent avoir un caractère moins ionique que le chlorure d'argent.

Contrôle des valeurs des fonctions thermodynamiques. — On peut, par une méthode analytique semblable à celle appliquée aux solutions solides de bromoiodure d'argent, prévoir par le calcul, les valeurs en fonction de la température, de la teneur en iodure des cristaux saturés en iodure d'argent. On trouve, par exemple, que les cristaux saturés à 70° C doivent contenir 7,5 % d'iodure alors que la valeur expérimentale est 9,3 %. L'accord n'est pas excellent, mais étant donné l'imprécision relative des microdosages d'iodure, on peut estimer ce résultat comme satisfaisant.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) H. CHATEAU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1950.
(2) H. CHATEAU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1638.
(3) H. CHATEAU et M. C. MONCET, Résultats non publiés.
(4) E. B. SANDELL et I. M. KOLTHOFF, *Mikro Chim. Acta*, 1, 1937, p. 9.
(5) W. T. BARRETT et W. E. WALLACE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 366 et 370.
(6) W. H. MAC COY et W. E. WALLACE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5995.
(7) J. A. WASATJERNA, *Soc. Sc. Fennica Commentationes Phys. Math.*, 15, 1949, p. 1.
(8) G. S. DURHAM et J. A. HAWKINS, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 149.

(*Laboratoire de Recherches, Kodak-Pathé.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pouvoir rotatoire magnétique des carbures monoéthyléniques linéaires.* Note de MM. **Fernand Gallais** et **Jean-François Labarre**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude magnétooptique d'une trentaine d'alcènes linéaires (dont plusieurs isomères) permet de préciser la valeur de l'incrément de la liaison éthylénique. Celui-ci se montre remarquablement constant quelle que soit la position de la liaison sauf lorsqu'il s'agit de la position 2-3.

Dans le cadre de l'élaboration d'une systématique de rotations magnétooptiques de liaisons, nous nous sommes proposé de faire une étude précise de la liaison éthylénique considérée comme prototype de liaison faisant intervenir des électrons π. Dans ce but, il nous a paru indispensable de confirmer les données relatives aux carbures monoéthyléniques linéaires (1) et d'en augmenter le nombre et la variété.

Nous avons groupé ci-après l'ensemble des résultats maintenant disponibles, les valeurs indiquées entre parenthèses étant celles qu'on trouve dans les tables, les autres correspondant à une mesure personnelle.

Préparations. — Les alcènes en 1-2 (nos 4 à 12) ont été obtenus par action du bromure d'allyle sur l'halogénure d'alkyl-magnésium convenable. Les autres composés résultent tous de la déshydratation d'un alcool secondaire, soit par distillation en présence d'acide sulfurique à 50 % (2), (3) (carbures nos 13 à 24), soit par distillation au contact de sulfate de cuivre anhydre (4), (5) (carbures nos 25 à 31). Compte tenu des règles strictes établies par M. Tuot, J. Lecomte et S. Lorillard (6) nous avons été à même de contrôler avec Mme Mathis-Noël par spectrographie infrarouge entre 600 et 4 000 cm^{-1} la pureté de chacun de nos isomères. Nous avons également mesuré avec le plus grand soin les constantes physiques de nos échantillons et vérifié qu'elles étaient très proches des déterminations les plus récentes (7).

Résultats. — Nous avons rapproché (pour $\lambda = 0{,}580\ \mu$ et $t = 20^\circ$ C) la rotation magnétique (A) des alcènes et celle des alcanes homologues (B) (1) et calculé dans chaque cas la différence (A)—(B). Ces valeurs sont exprimées en microradians et rapportées à la valeur 4,482 μrad de la constante de Verdet de l'eau pour la radiation $\lambda = 0{,}546\ \mu$ à $t = 20^\circ$ C (8). On constate immédiatement que cette différence est presque constante pour les alcènes en 1-2, abstraction faite des trois premiers termes qui, d'ailleurs, n'ont pu être étudiés qu'à l'état gazeux ou à l'état liquide à basse température et pour lesquels nous avons calculé des valeurs approchées correspondant à $t = 20^\circ$ C. De plus, la valeur moyenne de ces différences, (soit $62{,}_0$ μrad) est pratiquement identique à celle qui s'observe pour l'ensemble des autres carbures quelle que soit la position de la double liaison, *à condition que celle-ci ne se trouve pas en 2-3.*

Lorsque la liaison multiple est en 2-3 on trouve par contre une valeur égale en moyenne à $50{,}_7$, c'est-à-dire un module inférieur de 11 μrad.

N°	Alcènes.	É (°C).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	(A).	(B).	(A)—(B).
1.	Éthène..........	–	–	–	–	182	–
2.	Propène..........	–	–	–	(316)	257	–
3.	Butène-1.........	–	–	–	(400)	330	–
4.	Pentène-1........	30,5/$_{760}$	0,6403	1,3718	463 (462)	401	62
5.	Hexène-1.........	63,0/$_{748}$	0,6730	1,3870	536	474	62
6.	Heptène-1........	93,5/$_{757}$	0,6970	1,4000	609 (607)	547	62
7.	Octène-1.........	122,0/$_{758}$	0,7150	1,4081	682 (682)	620	62
8.	Nonène-1........	146-147/$_{760}$	0,7295	1,4157	755 (762)	694	61
9.	Décène-1.........	171/$_{762}$	0,7400	1,4215	828 (834)	766	62
10.	Undécène-1......	189/$_{760}$	0,7500	1,4263	901	838	63
11.	Dodécène-1......	214/$_{759}$	0,7580	1,4300	974 (976)	912	62
12.	Tétradécène-1....	138/$_{11}$	0,7641	1,4343	1 120 (1 120)	1 058	62
12 *bis*.	Hexadécène-1 (*)...	–	–	–	(1 249)	1 200	(49)
				Moyenne.................			62,0
13.	Pentène-2........	36,5/$_{760}$	0,6499	1,3789	452 (452)	401	51
14.	Hexène-2.........	68,1/$_{757}$	0,6813	1,3999	525	474	51
15.	Heptène-2.......	98,5-99/$_{748}$	0,7028	1,4113	598	547	51
16.	Octène-2.........	125,0/$_{760}$	0,7235	1,4143	670 (669)	620	50
17.	Nonène-2........	148,5/$_{758}$	0,7390	1,4204	743	694	49
18.	Décène-2.........	170,5-171,5	0,7503	1,4250	817	766	51
19.	Undécène-2.......	55/$_{3}$	0,7587	1,4294	890	838	52
				Moyenne.................			50,7
20.	Hexène-3.........	67-67,5	0,6761	1,3939	535 (535)	474	61
21.	Heptène-3........	97-98/$_{755}$	0,7001	1,4010	608	547	61
22.	Octène-3.........	122,5/$_{750}$	0,7180	1,4124	681	620	61
23.	Nonène-3.........	147,5/$_{730}$	0,7299	1,4173	754	694	60
24.	Dodécène-3.......	113/$_{11}$	0,7591	1,4310	973	912	61
25.	Octène-4.........	121,5/$_{740}$	0,7170	1,4120	682	620	62
26.	Nonène-4.........	42/$_{14}$	0,7288	1,4163	756	694	62
27.	Décène-4.........	170/$_{748}$	0,7398	1,4212	827	766	61
28.	Undécène-4.......	188-189/$_{747}$	0,7500	1,4252	901	838	63
29.	Dodécène-4.......	111/$_{12}$	0,7582	1,4308	974	912	62
30.	Décène-5.........	169,5-170/$_{740}$	0,7425	1,4240	827	766	61
31.	Undécène-5.......	93/$_{12}$	0,7511	1,4299	901	838	63
				Moyenne (nos 20 à 31).....			61,6

(*) N'a pas été pris en compte.

(1) R. de Mallemann, *Constantes sélectionnées* (*Effet Faraday*), Hermann, 1951.
(2) A. L. Henne et A. H. Matuzak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1649-1652.
(3) W. R. Ormandy et E. C. Craven, *J. Soc. Chem. Ind.*, 47, 1928, p. 317-20 T.
(4) M. Tuot et J. Lecomte, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1943, p. 524-542.
(5) M. Tuot, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 561.
(6) M. Tuot, J. Lecomte et Lorillard, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 586.
(7) J. P. Wibaut et H. Geldof, *Rec. Trav. Chim.* (Pays-Bas), 65, 1946, p. 125-126; R. Ya Levina, V. R. Skwarchenko, Yu. B. Kogan et E. G. Treshehova, *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 19, 1949, p. 62-68.
(8) R. de Mallemann, P. Gabiano et F. Suhner, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 837.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Relation approchée entre le plus haut niveau occupé d'un hydrocarbure aromatique et ses indices de réactivité selon Dewar.* Note de M. **Isaac Samuel**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'application de la théorie des perturbations à la fonction d'onde calculée d'après Hueckel ([1]), a conduit Dewar ([2]) et ses collaborateurs à définir pour les molécules aromatiques des indices de réactivité caractérisant les différents atomes de carbone de la molécule.

Soit y_i la racine négative la plus petite en valeur absolue du déterminant séculaire $\Delta(y)$ de la molécule M à $2n$ atomes de carbone. Cette racine caractérise le niveau d'énergie le plus élevé de la molécule, occupé par les électrons π. Nous nous proposons de montrer que si la valeur absolue de y_i est suffisamment petite, cette grandeur s'exprime très simplement en fonction des indices de réactivité définis par Dewar.

On peut, en effet, écrire

$$\Delta(y_i) - \Delta(0) = y_i \frac{\partial \Delta(0)}{\partial y} + \frac{y_i^2}{2} \frac{\partial^2 \Delta(0)}{\partial y^2}. \tag{1}$$

Soit $\Delta_r(y)$ le mineur de l'élément diagonal d'indice r, cet indice caractérisant également un atome de carbone de la molécule. Dans les cas étudiés, on sait qu'on a

$$\frac{\partial \Delta(0)}{\partial y} = \Delta_r(0) = \Delta_s(0) = \ldots = 0 \tag{2}$$

et comme y_i est racine de $\Delta(y)$, on a également $\Delta(y_i) = 0$.

On peut donc écrire

$$-\Delta(0) = \frac{y_i^2}{2} \frac{\partial^2 \Delta(0)}{\partial y^2}. \tag{3}$$

Explicitons le premier membre de cette équation. Désignons respectivement par β_{rs} et β_{pq} les éléments non diagonaux d'indices r, s et p, q du déterminant $\Delta(y)$. L'application du théorème des grilles ([3]) nous conduit aux relations

$$|\Delta(0)| = \left(\sum_s \beta_{rs} \sqrt{\Delta_{rs}(0)}\right)^2 = \left(\sum \beta_{pq} \sqrt{\Delta_{pq}(0)}\right)^2 = \ldots \tag{4}$$

Considérons par exemple la première de ces expressions $\left[\sum \beta_{rs} \sqrt{\Delta_{rs}}(0)\right]^2$. Chaque grille contient en effet un facteur et un seul constitué par un élément non diagonal dont l'un des indices est r, soit β_{rs}. Réciproquement chaque élément non diagonal constitue l'un des facteurs dans une ou plusieurs grilles. Comme on sait, d'autre part, que le coefficient de β_{rs}^2 dans le développement de $\Delta(y)$ est $\Delta_{rs}(y)$, le coefficient de β_{rs} dans la somme des grilles est $\sqrt{\Delta_{rs}(0)}$.

Explicitons le second membre de l'équation (3). On a

$$\frac{\partial^2 \Delta(0)}{\partial y^2} = \sum_p \frac{\partial \Delta_p(0)}{\partial y}. \tag{5}$$

L'équation (3) s'écrit en divisant ses deux membres par $\Delta(0)$:

$$(6)\qquad 1=\frac{y_i^2}{2}\left[\sum_{r=s}^{2n}\frac{\dfrac{\partial\Delta_r(0)}{\partial y}}{\left(\sum_s\beta_{rs}\sqrt{\Delta_{rs}(0)}\right)^2}\right].$$

Or on sait que $\Delta_r(y)$ est le déterminant séculaire de la molécule M_r, obtenue à partir de M, en supprimant dans cette dernière l'atome d'indice r. D'autre part, on a

$$(7)\qquad \Delta_r(0)=0 \quad \text{quel que soit } r.$$

Il en résulte la relation

$$(8)\qquad \beta_{rs}\frac{\sqrt{\Delta_{rs}(0)}}{\sqrt{\dfrac{\partial\Delta_r(0)}{\partial y}}}=\beta_{rs}c_s,$$

c_s étant le coefficient de la fonction d'onde atomique φ_s de la molécule M_r dans l'état d'énergie correspondant à $y=0$. En remarquant que les β_{rs} sont nuls si les atomes s ne sont pas liés à l'atome r dans la molécule M, on constate que $2\sum_s\beta_{rs}\left[\sqrt{\Delta_{rs}(0)}/\sqrt{(\partial\Delta_r/\partial y)(0)}\right]$ est l'indice de réactivité N_r de l'atome r d'après la définition de Dewar, et l'équation (6) s'écrit finalement

$$(9)\qquad 2y_i^2=\frac{1}{\dfrac{1}{N_1^2}+\dfrac{1}{N_2^2}+\ldots+\dfrac{1}{N_{2n}^2}}$$

ou

$$(9\ bis)\qquad \frac{1}{2y_i^2}=\frac{1}{N_1^2}+\frac{1}{N_2^2}+\ldots+\frac{1}{N_{2n}^2}.$$

Dans le tableau suivant nous présentons quelques résultats de l'application de la formule (9). Pour calculer les y_i nous n'avons tenu compte que des réactivités effectives, c'est-à-dire des réactivités des atomes de carbone, liés à des atomes d'hydrogène.

Substance.	y_i calculé.	$\frac{y_i}{y_i}$ (benzène).	Expérience [4].	LCAO.
Benzène..........	0,667	1	1	1
Naphtalène.......	0,487	0,75	0,755	0,618
Anthracène.......	0,387	0,58	0,555	0,414
Naphtacène.......	0,270	0,405	0,44	0,295
Phénanthrène.....	0,44	0,66	0,71	0,605

(1) E. HUECKEL, *Z. Physik*, 70, 1931, p. 204; 76, 1932, p. 628.
(2) P. M. G. BAVIN et J. S. DEWAR, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 164; J. S. DEWAR et J. MOLE, *ibid.*, 1956, p. 1441.
(3) I. SAMUEL, *Cahiers de Physique*, n° 100, 1958, p. 478.
(4) J. S. DEWAR, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3532.

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution structurale et propriétés électriques de l'alumine colorée non stœchiométrique.* Note de MM. **Basile Arghiropoulos, François Juillet, Marcel Prettre** et **Stanislas Teichner**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans de précédentes Notes [1], nous avons montré que le chauffage dans l'air ou l'oxygène vers 500° C de l'alumine noire non stœchiométrique entraîne la disparition du déficit en oxygène et le retour à la coloration blanche. Le traitement ultérieur sous vide poussé à la même température restaure les propriétés initiales avec la coloration noire un peu moins accusée et se traduit également par une augmentation de la surface spécifique dont la valeur correspond sensiblement à l'encombrement des ions oxygène superficiels enlevés. Portée vers 1000° C dans l'air, l'alumine noire non stœchiométrique subit, par contre, des transformations irréversibles. Après un traitement ultérieur sous vide à 1000° C, l'échantillon reste blanc et sa surface spécifique demeure constante.

Comme l'alumine non stœchiométrique est obtenue à partir d'alumine hydratée *amorphe* [1] par chauffage à 500° C sous vide et que, par contre, aucun écart à la stœchiométrie n'est observé dans les mêmes conditions pour des alumines *cristallisées* (forme θ), même dotées de surface spécifique élevée [2], il est probable que l'absence de réversibilité des transformations à 1000° C dans l'air provient d'un accroissement du degré d'organisation cristalline de l'alumine. Aussi avons-nous examiné l'évolution structurale de nos échantillons obtenus soit sous vide, soit dans l'air à 500 et à 1000° C.

Le diagramme des rayons X de l'alumine hydratée initiale, obtenue par l'hydrolyse à 150-200° C du méthylate d'aluminium [1], est caractérisé (*fig.* 1, cliché 1) par une diffusion continue, allant du centre du diagramme jusqu'à 2,4 Å environ. Un très faible halo est ensuite observé vers 2 Å. Un tel diagramme autorise à attribuer à cette alumine le qualificatif d'amorphe [3].

Par traitement sous vide à 500° C l'alumine amorphe conduit à de l'alumine noire non stœchiométrique [1]. Le diagramme de celle-ci (cliché 2) présente les caractéristiques du premier diagramme avec, en plus, l'apparition d'une raie vers 3 Å, mal délimitée sur le fond de diffusion continu.

Mais si le traitement thermique à 500° C est effectué dans l'air ou dans l'oxygène, l'alumine blanche stœchiométrique engendrée possède un degré d'organisation plus accusé. Sur le cliché 3, on distingue sur un fond continu la raie relativement intense à 3 Å, en plus des raies moins nettes vers 2,43 (ff) 2,24 (f), 2,01 (f), 1,87 (m), 1,57 (ff) et 1,49 (ff) Å. Ce diagramme semble

indiquer que l'évolution tend vers les phases mal cristallisées $\varkappa$ et θ dans la terminologie de Russell [4].

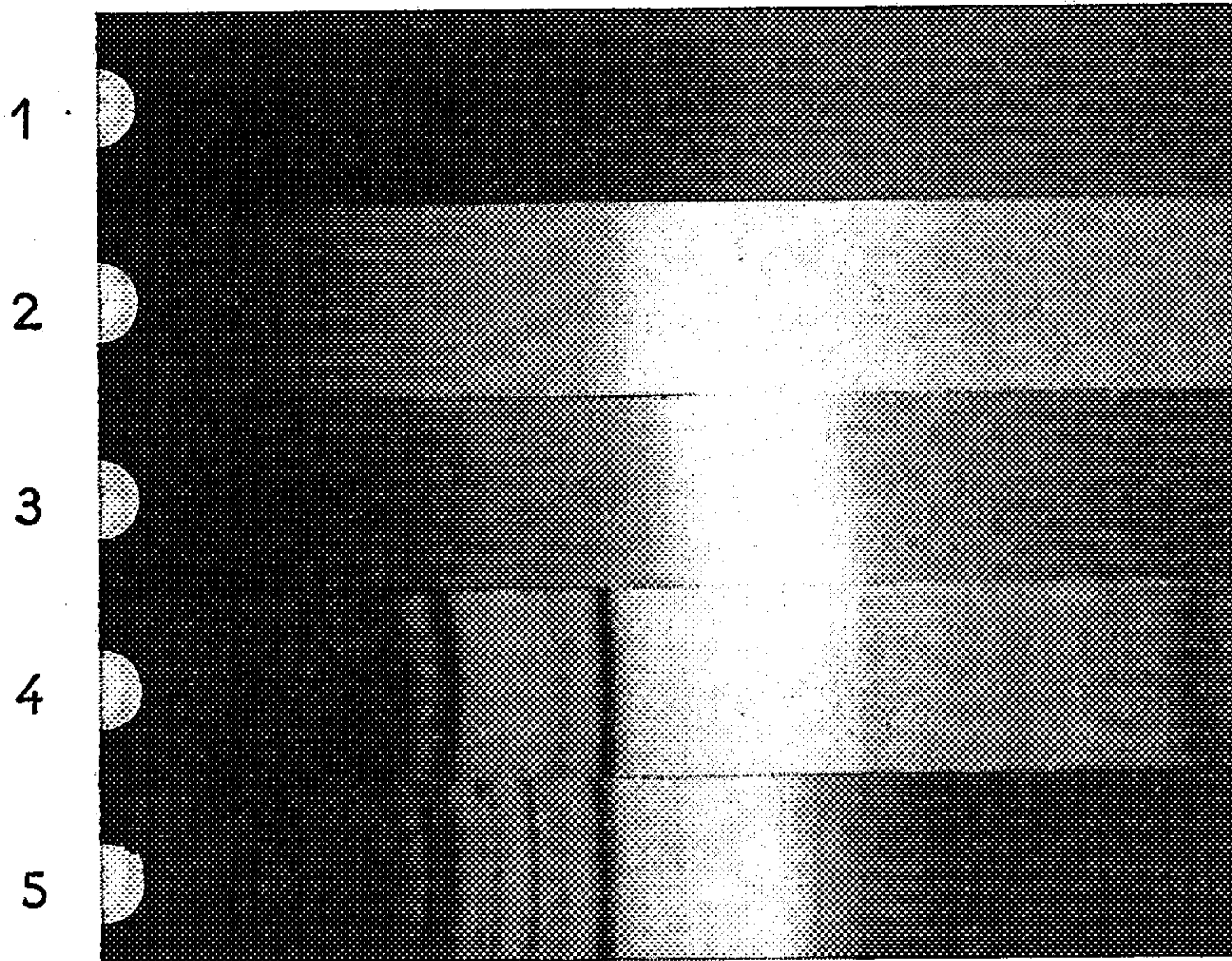


FIGURE 1

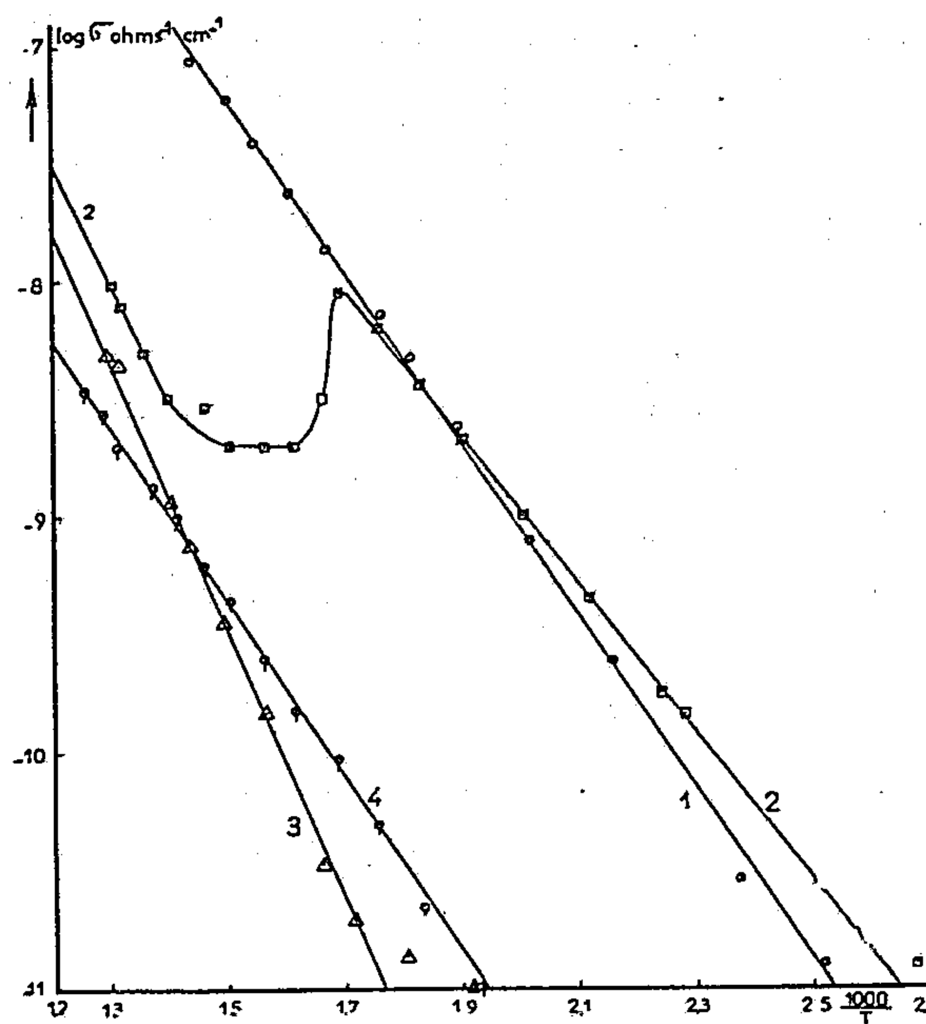


Fig. 2.

A 1000° C la recristallisation est encore plus apparente. Le traitement sous vide de l'alumine amorphe conduit au diagramme du cliché 4. Des raies vers 4,5 (f), 3,48 (ff), 2,72 (F), 2,38 (F), 2,24 (m), 2,0 (FF), 1,51 (ff),

1,39 (FF) Å indiquent la présence de la phase θ et peut-être α. Le traitement à l'air fournit un solide dont le diagramme (cliché 5) accuse des raies qu'on peut attribuer à la forme θ vers 4,5 (ff), 2,72 (F), 2,24 (ff), 2,0 (F), 1,39 (F) Å et, en plus, des raies du corindon vers 3,48 (FF), 2,55 (FF), 2,38 (FF), 2,08 (FF), 1,74 (m), 1,60 (F) et 1,37 (FF) Å. Ces résultats expliquent ainsi, par le fait d'une recristallisation poussée, l'irréversibilité des transformations entraînées par le chauffage de l'alumine à 1000° C à l'air.

Les mesures de conductivité électrique σ montrent que l'alumine noire est un semi-conducteur du type n à déficit d'oxygène (*fig.* 2). La droite 1 correspond à l'alumine noire préalablement chauffée à 500° C et refroidie dans le vide (E = 17,8 kcal). L'augmentation de la température jusqu'à 500° C en présence d'oxygène conduit aux résultats de la courbe 2, où la diminution de la conductivité vers 300° C traduit la disparition du déficit d'oxygène. L'alumine blanche qui en résulte, refroidie, fournit la droite 3 (E = 26,5). Chauffé de nouveau à 500° C dans le vide et refroidi, l'échantillon redevenu noir donne la droite 4 (E = 17,4).

La variation de l'énergie d'activation avec la nature de l'atmosphère dans le sens décrit ci-dessus avait déjà été observée pour de nombreux oxydes semi-conducteurs n ([5]) comme pour l'alumine cristallisée ([6]).

([1]) F. JUILLET, M. PRETTRE et S. TEICHNER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 555; 249, 1959, p. 1356.

([2]) R. CAILLAT, J. P. CUER, J. ELSTON, F. JUILLET, R. POINTUD, M. PRETTRE et S. TEICHNER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 152.

([3]) B. IMELIK, M. V. MATHIEU, M. PRETTRE et S. TEICHNER, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 651.

([4]) A. S. RUSSELL et coll., *Alumina Properties*, Techn. Paper n° 10, Alcoa, Pittsburgh, 1956.

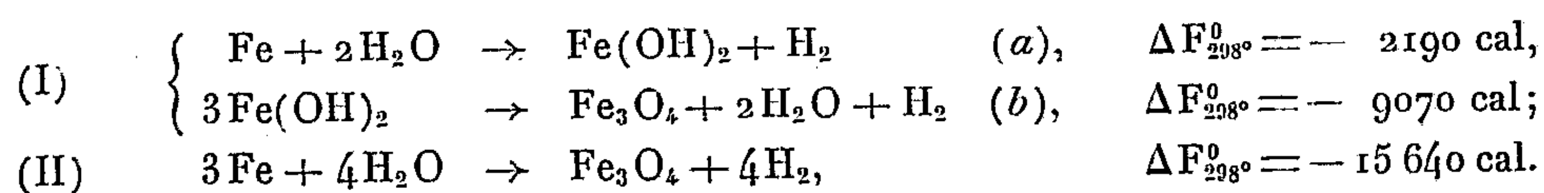
([5]) G. HERMANN et P. S. WAGENER, *The oxide coated cathode*, II, p. 141, Chapmann and Hall, Londres, 1951.

([6]) H. FAIRBROTHER, *Proc. Roy. Soc.*, A 157, 1936, p. 50; W. HARTMANN, *Z. Physik*, 102, 1936, p. 709; H. RÖGENER, *Z. Elektrochem.*, 46, 1940, p. 25; T. ARIZUMI et S. TANI, *J. Phys. Soc. Japan*, 5, 1950, p. 442.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réactivité vis-à-vis de l'eau des poudres de fer obtenues par réduction des oxydes ferriques.* Note de MM. **Pierre Dugleux** et **Jacques Hui**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réaction sur l'eau, en l'absence d'oxygène, constitue un test sensible de la réactivité des poudres de fer préparées par réduction électrolytique ou thermique à basse température et sous faible pression d'hydrogène.

Dans une Note antérieure, l'un de nous [1] a montré que les poudres de fer, préparées par réduction sous faible pression d'hydrogène d'oxydes Fe_2O_3, présentaient une grande réactivité vis-à-vis de l'air. Cette réactivité se manifeste également lorsque le métal est mis au contact de l'eau en l'absence d'oxygène. La réaction, signalée par Troost et Hautefeuille [2], a été surtout envisagée dans les études sur la corrosion; deux schémas sont proposés :



$$\text{(I)}\quad \begin{cases} Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2 & (a), \quad \Delta F^0_{298°} = -\ 2190 \text{ cal}, \\ 3Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2 & (b), \quad \Delta F^0_{298°} = -\ 9070 \text{ cal}; \end{cases}$$

$$\text{(II)}\quad 3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2, \qquad \Delta F^0_{298°} = -15\,640 \text{ cal}.$$

Schikorr [3], le premier, mentionne Fe_3O_4 comme produit final de la réaction mais la formation intermédiaire de $Fe(OH)_2$ demeure controversée [4].

Nous avons repris cette étude dans le cas de poudres de fer résultant :

1° de la réduction thermique d'oxydes Fe_2O_3 dans l'hydrogène :

a. sous pression normale à diverses températures,

b. à une même température sous différentes pressions;

2° de la réduction électrolytique d'oxydes Fe_3O_4 dans les conditions décrites antérieurement par l'un de nous [5].

La réaction sur l'eau, observable à la température ordinaire, est suivie par mesure de la pression p_{H_2} d'hydrogène dégagé en fonction du temps. Pratiquement, les expériences sont effectuées à 80° C et prolongées 24 h. On opère sur 1 g environ de fer réduit (conservé et manipulé sous vide ou sous azote) sous une pression initiale d'azote de 400 mm et l'on trace les courbes $p_{H_2} = f(t)$. L'examen de ces courbes montre, après une période d'induction plus ou moins marquée, une variation sensiblement linéaire et rapide de la pression, puis une variation très lente correspondant à un semi-palier. Nous avons pris l'ordonnée de l'extrémité de ce semi-palier comme mesure de la réactivité du fer; exprimée par le poids d'oxygène recombiné à 1 g de fer pur, elle serait de 38,2 % pour une réoxydation complète à l'état Fe_3O_4.

Afin d'identifier les phases solides en cours de réaction, trois essais interrompus après 2, 4 et 12 h ont été réalisés. Les diagrammes X des échantillons placés en ampoule scellée sous vide présentent les raies de Feα

et de Fe_3O_4. La réaction semble donc se dérouler selon le schéma (II). Toutefois, dans certains cas, des paillettes en suspension dans la phase liquide ont pu être isolées et examinées au diffracteur électronique; leur diagramme (par transmission) est celui de $Fe(OH)_2$ dont la formation au moins transitoire doit être envisagée.

a. Influence de la température de réduction. — Elle a été examinée au cours d'essais effectués sur un oxyde ferrique « Ox 6 » provenant d'hydroxyde ferrique, lui-même résultant d'une précipitation progressive par passage d'un courant de NH_3 gazeux dans une solution froide de $(NO_3)_3Fe$, suivie

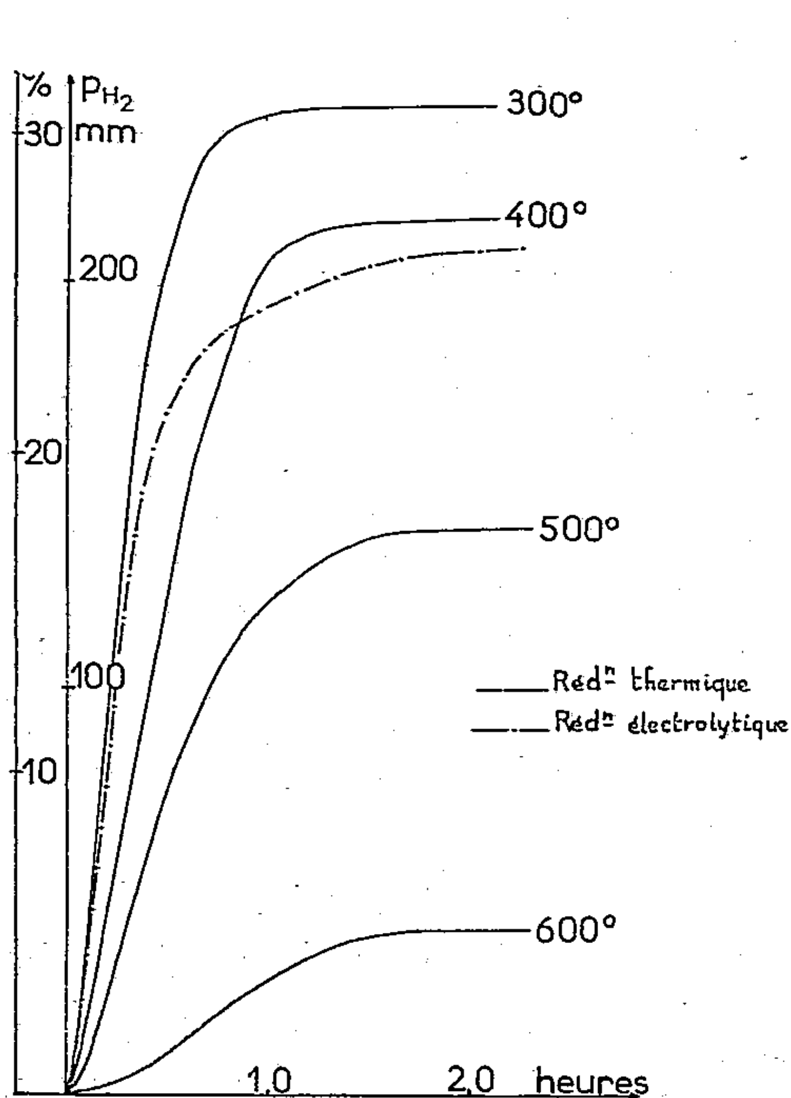


Fig. 1.

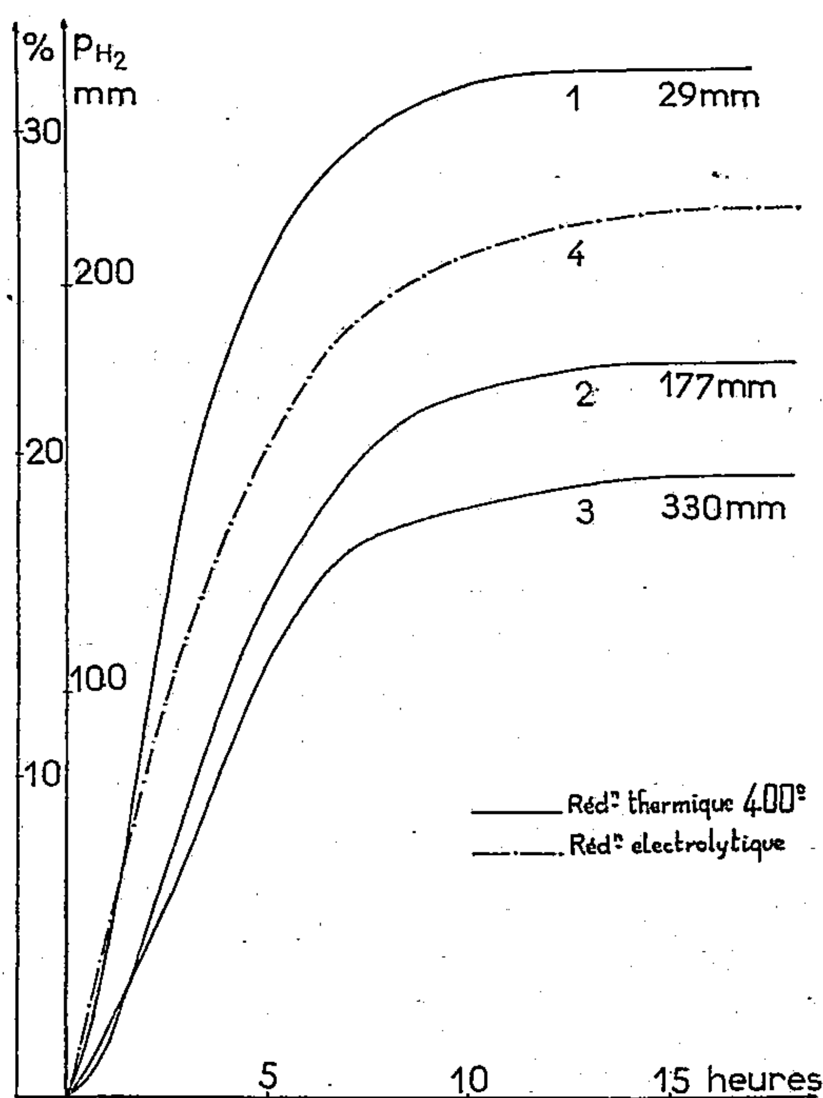


Fig. 2.

d'une ébullition d'une demi-heure. Le précipité est lavé à froid jusqu'à disparition des ions NO_3^-, séché à 110° C, broyé et tamisé (grains $< 167\ \mu$). Les réductions ont été réalisées dans un courant d'hydrogène sous pression normale aux températures suivantes : 300, 400, 500, 600° C. Les courbes (*fig.* 1, p_{H_2} est ramenée à 0° et rapportée à 1 g de fer pur) traduisent l'action sur l'eau des divers échantillons; elles indiquent, pour des températures croissantes de préparation du fer : un étalement de la période d'induction, une diminution de la vitesse de réaction, un abaissement de l'ordonnée du semi-palier. Les réactivités sont respectivement de 30,7 % (300°), 27,2 % (400°), 17,6 % (500°) et 5,1 % (600°); le fer réduit électrolytiquement à partir de magnétite obtenue en traitant l'oxyde « Ox 6 » par la méthode indiquée par Chaudron ([6]), a une réactivité de 26,3 %.

b. Influence de la pression de réduction. — Elle a été mise en évidence au cours de deux séries d'essais effectués à 300 et 400° C dans un appareil

à circulation permettant la mesure des pressions. Le volume d'hydrogène introduit est tel que la réduction totale de l'échantillon (environ 1,75 g de Fe_2O_3) est toujours réalisée; les pressions finales sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I.

300°			400°		
essai	pression finale mm	réactivité %	essai	pression finale mm	réactivité %
1	40	30.8	1	29	31.9
2	287	25	2	177	22.8
			3	330	19.2

L'oxyde « Ox 8 » provient d'un hydroxyde précipité rapidement à froid par addition d'ammoniaque à une solution de $(NO_3)_3Fe$. Le précipité est lavé, séché à 80° C; la fraction soumise à la réduction a une granulométrie comprise entre 39 et 79 μ.

L'allure de la réaction sur l'eau des poudres de fer ainsi préparées est représentée par les courbes (*fig.* 2); une augmentation très notable de la réactivité et de la vitesse de réaction des fers obtenus sous basse pression est évidente. La courbe (4) est relative à un fer (réactivité 27,5 %) résultant de la réduction électrolytique d'une magnétite provenant du même oxyde ferrique « Ox 8 ».

La comparaison des courbes des figures 1 et 2 ne doit pas être envisagée, les oxydes de départ différant par leur préparation et leur réduction n'étant pas effectuée dans les mêmes conditions. De même, les courbes tracées pour les fers réduits électrolytiquement ne constituent qu'un exemple, la réactivité du fer dépendant considérablement de l'origine et des caractéristiques de l'oxyde ferrique initial.

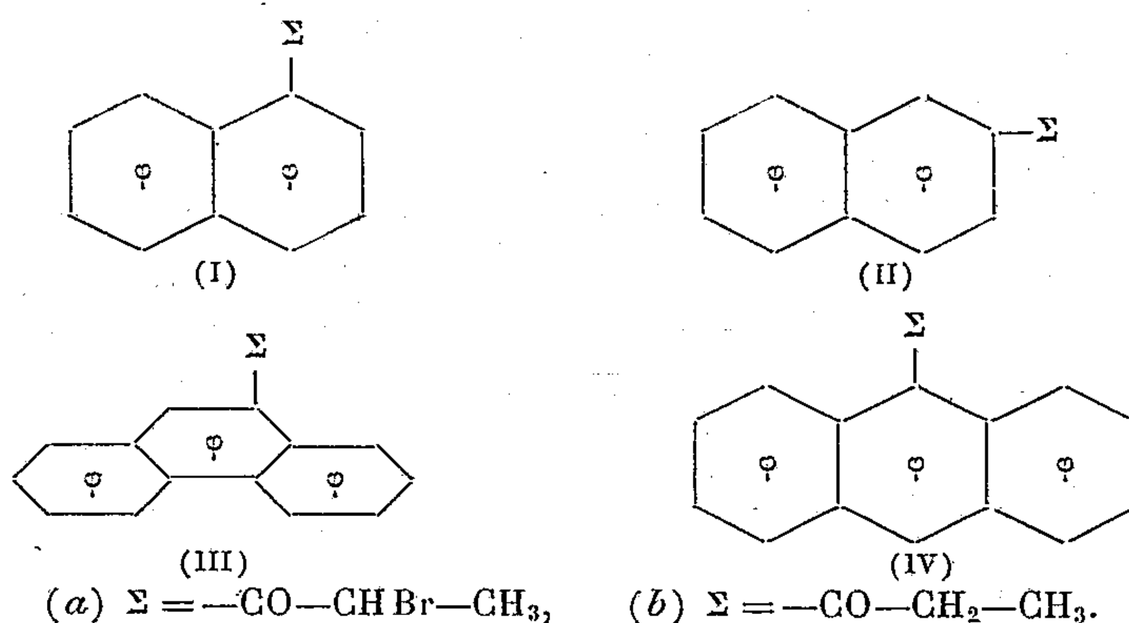
(1) J. HUI et A. BOULLÉ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 283.
(2) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus*, 80, 1875, p. 791.
(3) G. SCHIKORR, *Z. Elektrochem.*, 35, 1929, p. 62.
(4) V. J. LINNENBOM, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 1958, p. 322-324.
(5) A. BOULLÉ, M. DOMINE-BERGES et P. DUGLEUX, *XVIe Cong. Int. Chim. Minér.*, Paris, 1957, Rec. Mem. 91.
(6) G. CHAUDRON, *Ann. Chim. Phys.*, 11, 1929, p. 447.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure et la réactivité de cétones aromatiques α bromées.* Note (*) de MM. **Raymond Calas**, **Robert Lalande**, **Pierre Mauret** et **Jean Boissieras**, présentée par M. Marcel Delépine.

La structure spatiale de cétones aromatiques α bromées à noyau polycyclique a pu être précisée par spectrographie et détermination des moments dipolaires. Les résultats permettent d'interpréter la différence de réactivité de ces dérivés avec la méthylamine.

Les (bromo-1_2 propylone-1_1)-1 naphtalène (I *a*), F 86° [1], (bromo-2_2 propylone-2_1)-2 naphtalène (II *a*), F 81-82° [2] et (bromo-9_2 propylone-9_1)-9 phénanthrène (III *a*) [3], F 115° sont préparés par bromuration, à température ambiante, des cétones correspondantes (I *b*, II *b*, III *b*) en solution dans le benzène anhydre.



(*a*) $\Sigma = -CO-CHBr-CH_3$, (*b*) $\Sigma = -CO-CH_2-CH_3$.

Le (bromo-9_2 propylone-9_1)-9 anthracène (IV *a*), F 88-89°, (calculé %, C 65,18; H 4,15; Br 25,55; O 5,11; trouvé %, C 64,98; H 4,23; Br 25,79; O 5,41) est obtenu (Rdt 71 %) par bromuration à 5° du propylone-9_1 anthracène en solution dans CCl_4. On pouvait se demander si la substitution avait lieu en α du $>C=O$ car le second sommet méso doit présenter une certaine réactivité et une substitution sur ce sommet ne pouvait être rejetée *a priori*. May et Mossetig [4] ont montré que la bromuration de l'éthylone-9 anthracène conduit au (bromo-9_2 éthylone)-9 anthracène, en identifiant ce composé à celui préparé par action du bromure de bromacétyle sur l'anthracène en présence de chlorure d'aluminium mais le rendement de cette réaction est très faible (2 %).

La position de l'atome de brome a été déterminée par l'étude du spectre d'absorption dans l'ultraviolet de (IV *a*). Les effets bathochromes dans les dérivés anthracéniques mono et disubstitués en méso étant très différents [5], [6], la courbe d'absorption de (IV *a*) permet d'identifier ce composé à un dérivé monosubstitué.

Dans les cétones bromées, les orientations respectives du groupement

carbonyle par rapport au noyau et de la liaison C—Br par rapport à la liaison C=O ont pu être précisées par l'étude des spectres infrarouges et des moments dipolaires.

Le spectre infrarouge de la bromoacétophénone en solution dans CCl_4 [7] montre dans la région des 1700 cm^{-1} un dédoublement de la bande ν (C=O) à 1689 et 1709 cm^{-1}, attribué à l'existence d'isomères de rotation.

Les spectres infrarouges des quatre cétones bromées étudiées indiquent dans cette même région une bande unique ν (C=O) sensiblement à la même fréquence que celle des cétones, 1688 cm^{-1} pour les dérivés (I), (II), (III) et 1705 cm^{-1} pour (IV). Il ne paraît donc exister qu'une forme correspondant à l'un des isomères de rotation. D'autre part, l'abaissement de fréquence par rapport à la fréquence du carbonyle d'une cétone aliphatique indique une forte conjugaison de ce groupement avec le noyau dans les trois premiers composés. Cette conjugaison est nettement plus faible pour le dérivé anthracénique, ce qui s'explique par l'impossibilité de coplanéité entre le carbonyle et le noyau du fait des atomes d'hydrogène situés en 1 ou 8.

Les mesures des moments dipolaires des cétones bromées effectuées en solution benzénique à 25° conduisent aux résultats suivants :

	Trouvé.
(bromo-1_2 propylone-1_1)-1 naphtalène........	2,88 ± 0,02 D
(bromo-2_2 propylone-2_1)-2 naphtalène........	3,19 ± 0,02
(bromo-9_2 propylone-9_1)-9 phénanthrène.....	2,97 ± 0,02
(bromo-9_2 propylone-9_1)-9 anthracène.......	3,03 ± 0,02

Le moment calculé pour une orientation des liaisons C—Br et C=O dans des plans perpendiculaires est de 3,10 D, en adoptant comme moments partiels de $\overrightarrow{>C=O}$ et $\overrightarrow{>C-Br}$ les valeurs moyennes 2,8 et 1,9 D. On peut donc conclure que les liaisons C=O et C—Br des cétones bromées sont approximativement orthogonales.

Les cétones bromées (I), (II), (III), réagissent très facilement, à température ambiante, avec la méthylamine en solution benzénique à 10 %, en donnant les aminocétones correspondantes avec des rendements de 60 à 65 %. Au contraire, dans les mêmes conditions, on n'a pas de réaction avec (IV *a*).

Cette différence de réactivité peut s'expliquer en considérant la structure spatiale des cétones bromées.

Dans les cétones (I *a*), (II *a*) et (III *a*), le carbonyle, par suite de sa forte conjugaison avec le noyau, paraît être dans le même plan que ce dernier, ce qui dégage au maximum l'atome de brome. Dans (IV *a*), le carbonyle n'étant plus dans le plan du cycle, l'atome de brome est à proximité du noyau, avec lequel il peut même être coplanaire, se trouvant ainsi au voisinage immédiat de l'un des atomes d'hydrogène situés en 1 ou en 8 sur le noyau. Le manque de réactivité de l'halogène s'expliquerait

alors par effet stérique et également par interaction du brome et de l'hydrogène, cet atome étant vraisemblablement rendu positif par déplacement électronique vers la fonction carbonyle.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) R. Calas, *Thèse Pharmacie (État)*, Montpellier, 1943.
(2) C. L. Hewett, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 293.
(3) R. Calas et P. Truchi, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, p. 28.
(4) E. L. May et E. Mossetig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 686.
(5) N. Jones, *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 353.
(6) Mlle E. Laffitte et R. Lalande, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 531; 1957, p. 761.
(7) Mlles M.-L. Josien et C. Castinel, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 801.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Tritiation catalytique de phénols iodés. Préparation d'œstradiol, de tyrosine et de thyronine tritiés.* Note de MM. **Claude Jacquemin, Raymond Michel, Jacques Nunez** et **Jean Roche**, présentée par M. Marcel Delépine.

Notre travail a pour objet la préparation de corps présentant un intérêt biologique, marqués au tritium (^3H), par réduction catalytique de phénols halogénés. Le remplacement de l'halogène par du tritium permet d'obtenir des substances douées d'une activité spécifique très élevée. Cette méthode est relativement générale.

Nous avons préparé la L-tyrosine et la iodo-3 L-tyrosine, la L-thyronine et la iodo-3 L-thyronine (1), et l'œstradiol marqués au tritium en partant respectivement de la diiodo-3.5 L-tyrosine, de la diiodo-3.5 L-thyronine et du diiodo-2.4 œstradiol. L'appareil à microhydrogénation utilisé, analogue à celui de Glascock et Reinius (2) est muni d'une nacelle amovible et d'un dispositif d'agitation magnétique.

1. *Préparation d'œstradiol tritié.* — Le corps de départ utilisé est le diiodo-2.4 œstradiol (3) préparé par ioduration de l'œstradiol en solution alcoolo-ammoniacale.

Un mélange d'œstradiol, de monoiodo-œstradiol et de diiodo-œstradiol est analysé par chromatographie sur papier. Le papier Whatman n° 1 est immergé dans une solution à 2 % de trioléine dans le benzène (4), essoré avec du papier filtre, puis séché à l'air. Le solvant utilisé est l'éthanol aqueux (55/45) saturé de trioléine. Les corps séparés sont révélés en bleu par pulvérisation d'une solution préparée extemporanément de $FeCl_3$ à 1 % (1 vol) et de $Fe(CN)_6K_3$ à 1 % (1 vol) (5), Les chromatogrammes sont lavés par HCl dilué, puis à l'eau (*fig.* 1 *a*).

Les R_f sont les suivants : diiodo-œstradiol, 0,23; monoiodo-œstradiol, 0,58; œstradiol, 0,75; iodures, 0,67. Cette méthode permet de contrôler la déshalogénation du diiodo-œstradiol.

13 mg de diiodo-œstradiol, dissous dans 50 µl de dioxane saturé de soude N, en présence de nickel de Raney, sont tritiés dans l'appareil décrit ci-dessus.

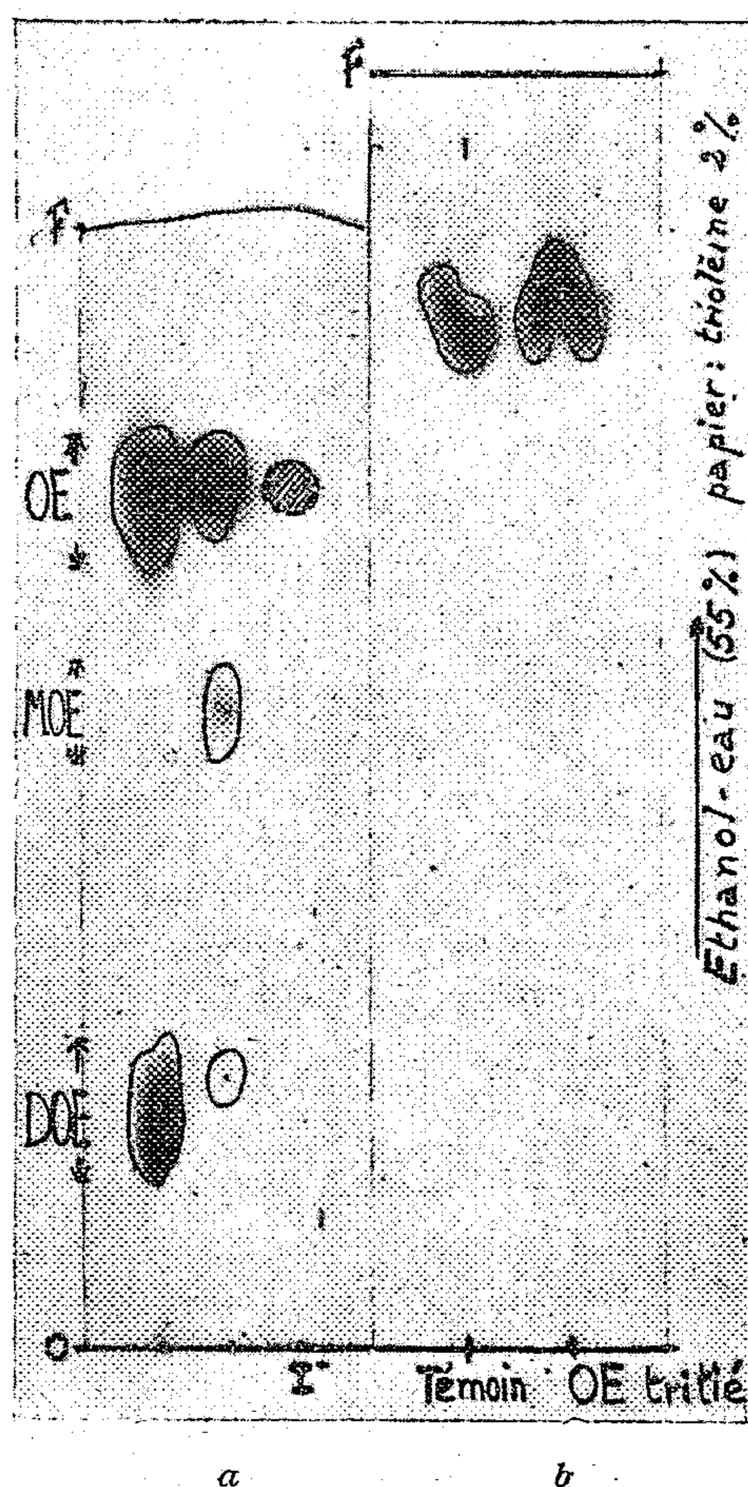
On contrôle, que tout le diiodo-œstradiol a disparu et qu'il ne subsiste pas de monoiodo-œstradiol, produit intermédiaire de désioduration (*fig.* 1 *b*). Le dosage de l'œstradiol est réalisé en spectrographie ultraviolette (6).

L'activité spécifique est de 5,47 C/mM (Packard-Tricarb) et correspond au chiffre théorique pour la fixation de deux atomes de tritium par molécule d'œstradiol.

2. *Préparation de* L-*tyrosine et de iodo*-3 L-*tyrosine marquées au tritium.* — Ces corps sont préparés par tritiation partielle de diiodo 3.5 L-tyrosine : 19 mg de diiodo-3.5 L-tyrosine en solution dans 50 µl de NaOH N sont

traités, en présence de nickel de Raney, par 1 ml de tritium dilué avec de l'hydrogène. On obtient un mélange de diiodo-3.5 L-tyrosine, de iodo-3 L-tyrosine et de L-tyrosine, qui est alors précipité par HCl dilué, lavé après centrifugation et analysé par chromatographie sur papier [solvant *n*-butanol-acide acétique-eau (78/5/17)].

Le dosage des constituants tritiés est réalisé par spectrographie ultraviolette (en solution dans NaOH 0,1 N). L'activité spécifique est



a *b*

a. Séparation de l'œstradiol (OE), du monoiodo-œstradiol (MOE), du diiodo-œstradiol (DOE) et des iodures dans le solvant éthanol-eau (55/45) sur papier traité par une solution de trioléine à 2 % dans le benzène.

b. Identification de l'œstradiol tritié obtenu par hydrogénation catalytique du diiodo-œstradiol.

de 139 mC/mM de iodo-3 L-tyrosine et de 277 mC/mM de L-tyrosine.

3. *Préparation de* L-*thyronine* (*ou déshalogénothyroxine*) *et de iodo*-3 L-*thyronine marquées au tritium.* — 30 mg de diiodo-3.5 L-thyronine en solution dans 50 μl de NaOH N sont traités par 1 ml de tritium en présence de nickel de Raney. Dans ces conditions, on aboutit à un mélange de diiodo-3.5 L-thyronine, de iodo-3 L-thyronine et de L-thyronine.

Le mélange est précipité par acidification, lavé et séché. Il est analysé par chromatographie dans le solvant butanol secondaire saturé de NH_4OH 3 % (7). Le dosage est effectué par spectrographie dans l'ultraviolet. L'activité spécifique obtenue est de 5,47 C/mM pour la L-thyronine et de 2,73 C/mM pour la iodo-3 L-thyronine. La iodo-3 L-thyronine permet la préparation par ioduration de la diiodo-3.3′ L-thyronine et de la triiodo-3.3′-5′ L-thyronine (1). La L-thyronine conduit par ioduration à la iodo-3′ L-thyronine et à la diiodo-3′.5′ L-thyronine (8). L'ensemble de ces corps est marqué en position 5 ou 3,5 par le tritium. La préparation des trois autres iodothyronines tritiées (diiodo-3.5, triiodo-3.5.3′ et tétraiodo-3.5.3′.5′ ou L-thyroxine) marquées sur la chaîne alanine, ayant été décrite (9), l'ensemble des iodothyronines marquées par le tritium a donc été préparé.

Conclusion. — La méthode de tritiation catalytique des phénols halogénés que nous avons mise au point nous a permis de préparer sans racémisation (10) et avec de fortes activités spécifiques un certain nombre de corps marqués. Ceux-ci présentent un intérêt biologique et permettront en particulier l'étude de leurs transformations métaboliques. Du simple point de vue préparatif, il semble possible d'étendre notre procédé de tritiation à toute une série de dérivés halogénés de phénols, eux-mêmes facilement préparés par simple substitution, ainsi qu'à toute une série de dérivés halogénés aromatiques (11) dont la déshalogénation catalytique est également très aisée.

Cette tritiation est spécifique; la position occupée par le tritium est celle de l'halogène qu'il remplace. Dans les conditions expérimentales adoptées nous n'avons constaté aucun échange sur d'autres positions.

(1) J. Roche, R. Michel et W. Wolf, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 464.
(2) R. F. Glascock et L. R. Reinius, *Proc. 2nd Radioisotopes Conference*, Oxford, 1. *Med. and Physiol. Applications*, 1954, p. 262.
(3) S. Albert, R. D. H. Heard, C. P. Leblond et G. Saffran, *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 247.
(4) J. Spiteri et J. Nunez, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 488.
(5) J. M. Barton, R. S. Evans et J. A. F. Gardner, *Nature*, 170, 1952, p. 249.
(6) H. B. Friedgood, J. B. Garst et H. Smit, *J. Biol. Chem.*, 174, 1948, p. 523.
(7) R. J. Block, R. H. Mandl, S. Keller et S. C. Werner, *Arch. Biochem. Biophys.*, 75, 1958, p. 508.
(8) J. Roche, R. Michel et W. Wolf, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 462.
(9) J. Nunez et Cl. Jacquemin, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 138.
(10) A. Canzanelli, C. R. Harington et S. S. Randall, *Biochem. J.*, 28, 1934, p. 68.
(11) W. O. Foye et L. E. Stoyle Jr., *J. Amer. Pharm. Ass.*, 48, 1959, p. 201.

(*Laboratoire de Biochimie générale et comparée, Collège de France, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur l'oxydation photochimique de l'huile de vaseline.* Note de M. **René Dubrisay**, présentée par M. Charles Dufraisse.

A la suite des travaux de Moureu, Dufraisse et Chaux [1], on admet que le produit primaire de l'autoxydation des hydrocarbures saturés est un peroxyde. Cette conception a permis d'interpréter le phénomène de choc dans les moteurs, l'action des antidétonnants [1], [2], ainsi que le mécanisme de l'oxydation des hydrocarbures saturés à température relativement basse en système hétérogène. Cette dernière réaction a été mise à profit pendant la première guerre mondiale pour la fabrication des graisses et des savons.

Je me suis proposé de rechercher le mode d'action de la lumière sur l'oxydation des hydrocarbures : dans ce but, je plaçais des échantillons d'huile de vaseline dans une enceinte éclairée par une lampe à rayons ultraviolets. Je déterminais les valeurs d'un certain nombre de caractères physiques et chimiques tant sur le produit primitif que sur des échantillons éclairés pendant des temps variables. Les résultats sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

		Produit éclairé pendant		
	Produit primitif.	200 h.	400 h.	800 h.
Perte de poids (%)	–	0,97	5,1	12,9
Viscosité relative [3]	100	142	407	950
Aspect	Incolore	Incolore	Jaunâtre	Jaune
Indice d'iode	0	0	3,5	4,3
» d'acide	0	2,7	11,1	25,6
Réaction des aldéhydes	Négative	Positive	Positive	Positive
» des peroxydes	»	»	»	»

Dans l'enceinte où les expériences étaient effectuées, la température s'élevait à 60°. Pour distinguer l'action de la chaleur de l'effet des radiations lumineuses, j'ai placé les mêmes capsules, contenant la même quantité de la même huile de vaseline dans une étuve réglée à 60°. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

		Produit chauffé pendant		
	Produit primitif.	200 h.	400 h.	800 h.
Perte de poids (%)	–	0,25	0,41	0,75
Viscosité relative	100	110	112	112
Aspect	Incolore	Incolore	Incolore	Incolore
Indice d'iode	0	0	1,1	1,0
» d'acide	0	0	1,4	2,7
Réaction des aldéhydes	Négative	Négative	Négative	Négative
» des peroxydes	»	»	»	»

Le rôle des radiations lumineuses dans l'oxydation de l'huile est donc manifeste. Pour chercher à en interpréter le mécanisme, j'ai procédé aux deux essais suivants :

1° Un échantillon d'huile de vaseline était placé dans une nacelle, disposée elle-même dans un tube de quartz traversé par un courant d'argon et éclairé par la lumière ultraviolette. Au bout de 450 h, on observait un léger jaunissement, mais l'indice d'iode restait nul, les réactions des aldéhydes et des peroxydes négatives. On notait seulement une légère perte de poids (1 %) et une faible variation du rapport du carbone à l'hydrogène (6,32 au lieu de 6,21). C'est dire qu'aucune transformation chimique ne se manifestait.

2° On pouvait se demander si l'oxydation de la matière, mise en évidence dans les expériences résumées dans le tableau I n'était pas due, en tout ou en partie, à l'action de l'ozone formé dans l'atmosphère de l'enceinte sous l'effet de la lumière ultraviolette. Pour en décider, j'ai versé de l'huile de vaseline d'une part, dans un cristallisoire, d'autre part, dans un flacon complètement entouré de papier noir. Ce flacon était muni d'un bouchon percé de deux trous, et de deux tubulures permettant d'aspirer l'air dans l'espace irradié environnant et de faire barboter cet air dans l'huile de vaseline. Les deux récipients ont été placés pendant 500 h dans une même enceinte éclairée; au bout de 500 h on déterminait sur les deux échantillons d'huile les données consignées dans le tableau III.

TABLEAU III.

	Huile contenue dans le cristallisoire.	Dans le flacon.
Viscosité relative...........	370	100
Indice d'iode................	6,39	0
» d'acide................	12,8	0
Réaction des aldéhydes.......	Positive	Négative
» des peroxydes........	»	»
Aspect physique..............	Jaune	Incolore

Ces nombres montrent que l'action de l'ozone formé sous l'effet de la lumière ultraviolette est nulle, ou pour le moins négligeable par rapport à l'effet des radiations sur la réaction d'oxydation de l'huile.

(1) MOUREU, DUFRAISSE et CHAUX, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 413.

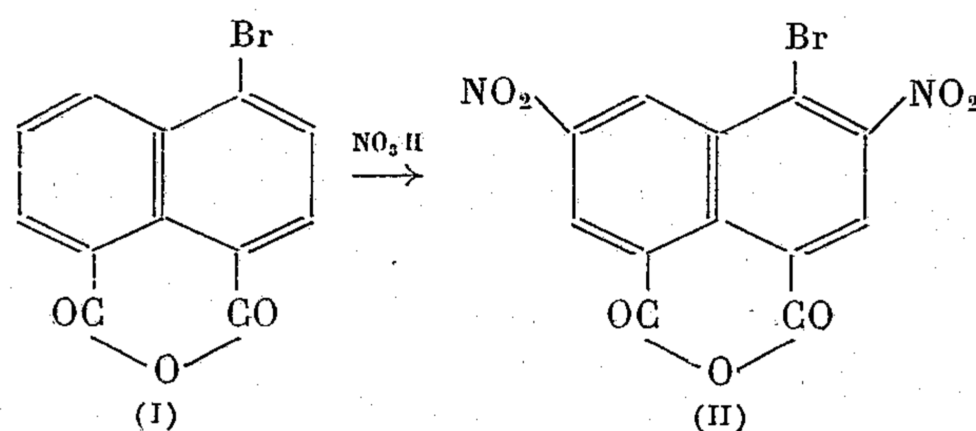
(2) DUMANOIS, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 292; MONDAIN-MONVAL et QUANQUIN, *Ann. Chim.*, 10e série, 15, p. 309; G. ARDITTI, *Comptes rendus*, 201, 1925, p. 396; 207, 1938, p. 155.

(3) Rapport des viscosités mesurées à l'appareil de Baume, la viscosité de l'échantillon primitif étant prise égale à 100.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et les propriétés complexantes de l'anhydride bromo-4 dinitro-3.6 naphtalique.* Note de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï** et **Pierre Jacquignon**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Il est montré que, dans certaines conditions expérimentales, l'anhydride bromo-4 naphtalique peut être dinitré, fournissant un corps qui est probablement l'anhydride bromo-4 dinitro-3.6 naphtalique. Les propriétés complexantes de cette dernière molécule vis-à-vis des composés polycycliques sont étudiées.

Nous avons montré, dans une Note antérieure [1], que si l'anhydride naphtalique ne possède pas la propriété de fournir des complexes d'addition cristallisés avec les molécules polycycliques usuelles, cette propriété apparaît avec l'introduction d'un atome de brome ou d'un groupement nitro dans la molécule de cet anhydride. C'est ainsi, par exemple, que l'anhydride bromo-4 naphtalique (I) et surtout l'anhydride nitro-3 naphtalique se comportent l'un et l'autre comme des « accepteurs » d'électrons assez actifs. Il était donc logique de penser que si l'on réunissait dans le même type de molécule des atomes de brome et des groupements nitro, on aboutirait à des « accepteurs » d'électrons extrêmement actifs. Le but de la présente Note est de montrer que cette prédiction se trouve confirmée par l'étude des propriétés d'un dérivé dinitré de l'anhydride bromo-4 naphtalique auquel nous attribuons provisoirement la structure (II), en vertu des règles habituelles de substitution (en particulier, action directrice en *méta*, exercée par les groupements carboxyles).



Ce composé nouveau se prépare aisément lorsqu'à une solution (refroidie vers 5°) de 5 g de l'anhydride (I) dans l'acide sulfurique à 66° Bé, on ajoute 3,2 g d'acide nitrique fumant ($d = 1,49$), le mélange étant ensuite chauffé une heure à 40°; on verse sur de la glace, et le précipité formé est lavé à grande eau, et recristallisé une fois dans l'acide acétique dilué puis une seconde fois dans le benzène. On obtient ainsi le composé (II) sous forme de fines aiguilles jaune pâle, F 245-246° ($C_{12}O_7H_3N_2Br$, calculé %, C 39,2; H 0,9; trouvé %, C 39,5; H 1,2). L'anhydride (I) a été préparé selon la littérature [2].

Le fait que ce composé se comporte comme un « accepteur » d'électrons

très puissant découle tout d'abord de la couleur violet foncé de ses solutions dans la N, N-diméthylaniline et dans la N, N-diéthylaniline. En outre, en présence de toute une série de « donneurs » d'électrons très variés, et en opérant en milieu acétique, ce composé fournit aisément des complexes d'addition fortement colorés, très bien cristallisés, et d'une stabilité très grande. La détermination de la composition de ces complexes a été faite à la fois par l'analyse centésimale et par la mesure du rapport *composé* (II)/*donneur d'électrons* (détermination faite selon la méthode habituelle de décomposition du complexe par un alcali); elle montre qu'il s'agit *toujours* de combinaisons moléculaires de type 1 : 1. Les caractères principaux d'une série de tels complexes sont sommairement rapportés ci-dessous :

1° *Complexe* (II) + *pyrène* : cristallise de l'acide acétique (c'est le solvant de cristallisation également employé pour les autres complexes mentionnés ci-dessous) en belles aiguilles rouge vif, F 285° (décomp. à partir de 250°).

2° *Complexe* (II) + *naphtalène* : aiguilles jaunes assemblées en oursins, F 195° (dissociation par chauffage progressif à partir de 120°).

3° *Complexe* (II) + *acénaphtène* : aiguilles orangé vif, F 194° (décomp. au-dessus de 130°).

4° *Complexe* (II) + *fluorène* : touffes d'aiguilles orangées, F 181° (décomp. au-dessus de 150°).

5° *Complexe* (II) + *anthracène* : fines aiguilles rouge violacé, F 228° (décomp. au-dessus de 170°).

6° *Complexe* (II) + *phénanthrène* : aiguilles orangées, F 216° (décomp. vers 205°).

7° *Complexe* (II) + *rétène* : belles paillettes orangé intense, F 174° (avec décomp.).

8° *Complexe* (II) + *chrysène* : fines aiguilles orangé vif, F 234°.

9° *Complexe* (II) + *triméthyl*-3'.9.10 *benzo*-1.2 *anthracène* : aiguilles soyeuses vert foncé, F 173°.

10° *Complexe* (II) + *méthyl*-20 *cholanthrène* : aiguilles soyeuses vert épinard F 223° (décomp. à partir de 203°).

11° *Complexe* (II) + *diméthyl*-3.4 *pyrène* : aiguilles soyeuses violet clair, F 283° (avec sublimation).

12° *Complexe* (II) + *pérylène* : longues aiguilles vert foncé, presque noires, brillantes, F 312° (décomp. au-dessus de 260°).

13° *Complexe* (II) + β-*méthoxynaphtalène* : fines aiguilles orangées, F 167-168° (dissociation instantanée à cette température).

14° *Complexe* (II) + *carbazole* : fines aiguilles rouge vermillon, F 226°.

15° *Complexe* (II) + *tétrahydro*-1.2.3.4 *carbazole* : aiguilles soyeuses violet très foncé, presque noir, F 192°.

16° *Complexe* (II) + *benzo*-1.2 *carbazole* : fines aiguilles violet foncé presque noir, F 242° (décomp. à partir de 225°).

17° *Complexe* (II) + *benzo*-3.4 *carbazole :* aiguilles violet noir, F 263° (décomp. à partir de 258°).

18° *Complexe* (II) + *imino*-4.5 *phénanthrène :* fines aiguilles violet évêque, F 237° (décomp. à partir de 210°).

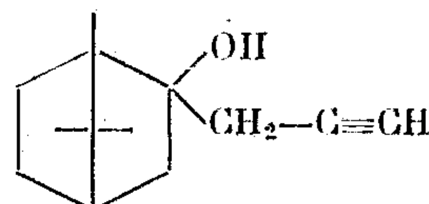
Il est à remarquer que la stabilité de ces complexes persiste même lorsqu'ils se trouvent à l'état dissous, comme le montrent les colorations de leurs solutions dans l'acide acétique, colorations qui correspondent à celles des cristaux. L'aptitude particulièrement grande de la molécule d'anhydride bromo-4 dinitro-3.6 naphtalique à la formation de complexes de type 1 : 1 fait de ce composé un excellent réactif analytique pour la séparation et la caractérisation des molécules polycycliques les plus variées. Nous reviendrons ultérieurement sur ce dernier point.

(1) N. P. Buu-Hoï et P. Jacquignon, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 717.
(2) *Cf.* C. Graebe, *Liebig's Ann.*, 237, 1903, p. 86.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés acétyléniques du bornéol.* Note (*) de M. **René Golse**, présentée par M. René Fabre.

La réaction de Reformatsky appliquée au bromure de propargyle conduit à des alcools possédant en β une fonction acétylénique vraie ([1]). Les travaux de Gaudemar sur le bromure de propargylmagnésium et son action sur les dérivés carbonylés ont apporté à leur synthèse une notable amélioration ([2]).

Afin d'accéder par son intermédiaire à des composés éventuellement pourvus d'activité pharmacologique, nous avons préparé ainsi le (propyne-1 yl-3)-2 bornéol

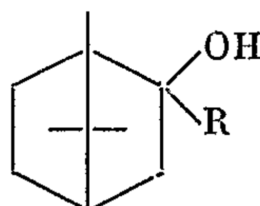


homologue de l'éthynyl-2 bornéol décrit par Dulou ([3]) et étudié par Cuingnet ([4]). A notre connaissance, ce corps n'a pas été signalé dans la littérature chimique.

Le premier procédé s'est avéré peu satisfaisant. Nous avons préféré la technique de Gaudemar et traité le camphre par le bromure de propargylmagnésium. Le rendement est de 50 %. L'élimination de la cétone en excès ne nécessite pas la précipitation de l'alcool acétylénique sous forme de combinaison argentique. Après un refroidissement prolongé du produit brut, la majeure partie du camphre se sépare à l'état solide. On essore et distille le résidu liquide.

(Propyne-1 yl-3)-2 bornéol. $C_{13}H_{20}O$ (obtenu à partir de camphre naturel). Liquide clair d'odeur camphrée. $É_{18}$ 129°; n_D^{20} 1,4953; d_4^{20} 0,984. Calculé %, C 81,25; H 10,42; trouvé %, C 81,58; H 10,44.

Nous avons mis à profit l'aptitude réactionnelle de cette molécule qui, grâce à sa fonction acétylénique vraie, se prête à la formation d'un magnésien condensable avec les aldéhydes et les cétones. Nous avons pu isoler, dans ces conditions, les glycols acétyléniques dont les caractéristiques figurent dans le tableau suivant. Tous sont des solides cristallisés incolores. Nous les avons purifiés par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Ils répondent à la formule générale :



Aldehyde ou cétone utilisé.	R.	Glycol obtenu.
Formol..........	$—CH_2—C≡C—CH_2OH$	(Butyne-2 ol-1 yl-4)-2 bornéol $C_{14}H_{22}O_2$, F 97°. Calculé %, C 75,68; H 9,91 Trouvé %, C 75,44; H 9,95

Aldéhyde ou cétone utilisé.	R.	Glycol obtenu.
Acétaldéhyde.....	—CH_2—C≡C—CHOH—CH_3	(Pentyne-3 ol-2′yl-5)-2 bornéol $C_{15}H_{24}O_2$, F 87° Calculé %, C 76,27; H 10,17 Trouvé %, C 76,11; H 10,04
Acétone.........	—CH_2—C≡C—C(CH_3)(CH_3)(OH)	(Méthyl-2 pentyne-3 ol-2 yl-5)-2 bornéol $C_{16}H_{26}O_2$, F 73° Calculé %, C 76,80; H 10,40 Trouvé %, C 76,57; H 10,29
Benzaldéhyde....	—CH_2—C≡C—CHOH—C_6H_5	(Phényl-1 butyne-2 ol-1 yl-4)-2 bornéol $C_{20}H_{26}O_2$, F 116° Calculé %, C 80,54; H 8,72 Trouvé %, C 80,48; H 8,69
Cyclohexanone...	—CH_2—C≡C— (HO, cyclohexane)	[(Cyclohexylol-1)-1 propyne-1 yl-3]-2 bornéol $C_{19}H_{30}O_2$, F 89° Calculé %, C 78,62; H 10,34 Trouvé %, C 78,87; H 10,43
Camphre........	—CH_2—C≡C— (HO, bornane)	Bis-(bornéol-2) propyne $C_{23}H_{36}O_2$, F_{inst} 247° Calculé %, C 80,23; H 10,47 Trouvé %, C 79,60; H 10,50

(*) Séance du 2 novembre 1959.

(1) ZEILE et MEYER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 75, 1942, p. 356.
(2) GAUDEMAR, *Thèse*, Paris, 1956.
(3) DULOU, *Bull. Inst. Pin*, 58, 1934, p. 181.
(4) CUINGNET, *Bull. Soc. Chim.*, 22, 1955, p. 91.

(Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, Laboratoire de Chimie.)

GÉOLOGIE. — *A propos du Quaternaire sur le littoral des provinces du Levant espagnol. Quaternaire marin.* Note de M. **Marcel Gigout**, présentée par M. Paul Fallot.

Déformation tectonique du Quaternaire marin, qui, étagé au Sud d'Alicante, s'abaisse au Nord-Est, pour être entièrement immergé dans les régions de Valence et Castellon.

Nous avons décrit naguère [1] un Quaternaire marin *étagé* sur les côtes d'Andalousie et d'Alicante. Rappelons qu'au voisinage même de cette ville on connaît du Flandrien à l'altitude + 2 m, de l'Ouljien à + 5 m, un Quaternaire intermédiaire à une quinzaine de mètres, un Silicien probable, et le Calabrien probable de la Sierra del Colmenar jusqu'à + 90 m. Par contre, le Quaternaire marin est inconnu sur le littoral des provinces de Valence et Castellon [2]. Entre Alicante et Denia, on assiste à l'abaissement des anciens rivages des transgressions quaternaires, qui disparaissent sous la mer. Voici les principaux jalons (*figure*).

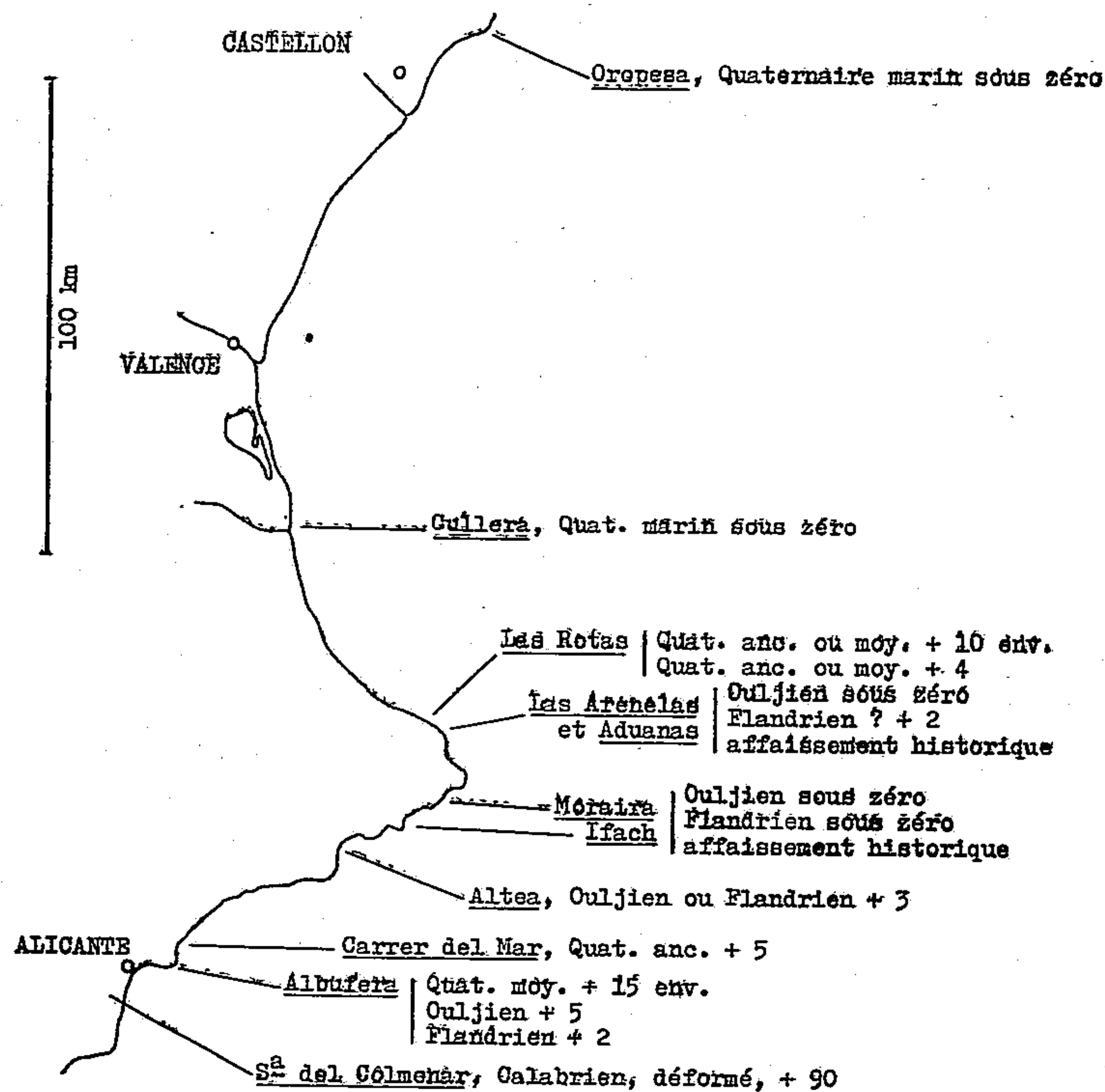
A Carrer del Mar, en deux endroits, Isleta dé los Barrets et Cueva de Llomarit, on saisit le passage latéral d'une formation continentale du Quaternaire ancien à un cordon littoral, puis une plage consolidée située à + 5 m. Malheureusement, si le caractère marin de ces derniers dépôts est indubitable, ils sont très peu fossilifères. Je dis qu'il s'agit de Quaternaire ancien parce que la formation continentale, à l'état de brèches et limons rouges durcis, posée sur les calcaires tertiaires, est très encroûtée, qu'elle supporte deux tranches de formations continentales de moins en moins encroûtées, et que des alluvions soltaniennes et rharbiennes sont encastrées dans cet ensemble [3].

A Ifach et à Moraira on voit deux dunes consolidées différentes, l'une ravinant l'autre. La plus ancienne porte une croûte d'une épaisseur moyenne de 1 cm; elle passe vers le continent à des sables roses encroûtés, supportant 1 m de limon rouge; ces caractères la rattachent à l'Ouljien d'Alicante par exemple. La dune plus récente, légèrement consolidée, n'a qu'une croûte fine, de 2 mm d'épaisseur environ; ceci la rapproche des dunes flandriennes de Salou par exemple. Or ces deux dunes sont dépourvues de coquilles marines jusqu'au niveau de la mer actuelle, ce qui prouve que les plages qui les supportent sont sous le zéro.

A Aduanas de Javea existe un long cordon dunaire ouljien, dont la base marine est également immergée; d'autre part, un cordon littoral fossile, mais non consolidé, riche en coquilles d'espèces actuelles de la Méditerranée occidentale, semble indiquer une plage flandrienne de + 2 m, s'il ne s'agit pas de kjoekenmoeding mêlé aux galets.

A Las Arenelas, on retrouve des témoins de la dune consolidée ouljienne

à base immergée. A Las Rotas près de Denia, le substratum de calcaires durs d'âge secondaire est taillé en une plate-forme légèrement inclinée, large de 500 m environ. Dans les lapiez de la plate-forme est conservée une brèche dure, riche en Patelles; j'ai suivi cette formation marine du bord de la mer jusqu'à une cinquantaine de mètres à l'intérieur, vers l'altitude + 10 m, où on perd sa trace. Au bord de la plate-forme d'abrasion, à l'altitude + 4 m, des lambeaux de *cordon littoral* et de *plage* consolidés,



Répartition géographique des principaux gisements de Quaternaire marin, montrant la déformation épirogénique.

très encroûtés, à Pectoncles, sont conservés au-dessus de la brèche à Patelles. Il semble bien s'agir de deux épisodes distincts et c'est en tous cas du Quaternaire moyen ou ancien.

Dans les provinces de Valence et de Castellon, c'est toujours le Quaternaire continental seul qu'on trouve au bord de la mer : ou bien les formations fluviales et fluviatiles diversement consolidées et encroûtées, taillées en falaises basses, ou bien les limons gris rharbiens formant les basses plaines sensiblement au niveau de la mer actuelle ([3]). Ceci ne suffirait pas à prouver que les dépôts des transgressions quaternaires sont entièrement immergés. En effet, il est vraisemblable que les apports continentaux datent surtout des périodes de régressions marines, Rharbien mis à part; on pourrait supposer que les sédiments marins de transgressions sont cachés sous les apports continentaux. Mais on voit ressortir, en de multiples

endroits du littoral, le substratum des plaines, généralement à l'état de calcaires massifs crétacés. Et il n'y a jamais trace de Quaternaire marin entre le Quaternaire continental et son substratum, jusqu'à zéro. Ceci se vérifie contre les massifs calcaires avancés de Denia, Cullera, Oropesa, Peniscola et de plus petits. Force est donc de conclure que *tout le Quaternaire marin est sous la mer actuelle.* Le Flandrien lui-même, dont les témoins sont nombreux, avec un rivage de 0 à + 2 m, tant au Nord qu'au Sud de ce secteur Valence-Castellon, n'y a pas été trouvé. *Une déformation épirogénique du Quaternaire marin, intéressant jusqu'aux épisodes les plus récents, Ouljien et Flandrien, est prouvée.*

Les différences d'altitudes du Quaternaire marin entre la région d'Alicante et l'Andalousie d'une part, les provinces de Valence et de Castellon, d'autre part, sont en rapports avec des conditions tectoniques et des morphologies opposées. Au cap San Antonio commence le domaine bétique, d'orogénèse récente, et un littoral découpé, souvent montagneux. Au Nord de ce cap, c'est une dépression en bordure de la Cordillère ibérique, une région moins tourmentée au point de vue tectonique.

En toute rigueur, on ne sait pas si le bord du continent, pendant la période quaternaire, s'est soulevé à Alicante et en Andalousie, ou affaissé au Levant espagnol, ou si ces deux mouvements se sont produits en même temps. La dernière hypothèse paraît la meilleure, pour tenir compte du cadre tectonique général. Il y a un argument en faveur d'un affaissement du secteur septentrional : en plusieurs endroits près du cap de la Nao, notamment à Las Arenelas et à Moraira, les dunes consolidées du Quaternaire récent sont utilisées comme pierres à bâtir; certaines carrières anciennes ont maintenant leur plancher immergé de 0,5 m; la régularité géométrique de l'exploitation me fait penser qu'il s'agit de carrières romaines. Ce mouvement historique paraît être un affaissement local plutôt qu'une transgression eustatique.

Dans ce cas, on peut prendre le littoral des provinces de Valence et Castellon comme exemple de « côte de submergence »; ce sont les apports continentaux qui y produisent plaines et glacis; le tracé du rivage est régularisé. Au contraire, la côte andalouse serait « d'émergence », à considérer l'ensemble du Quaternaire; elle est plus accidentée.

(1) M. Gigout, L. Solé Sabaris et N. Solé, *C. R. Soc. géol. Fr.*, n° 9, 1955, p. 177; *Ibid.*, n° 12, 1957, p. 235.

(2) P. Araneguì, *C. R. Congr. internat. géogr.*, Amsterdam, 1938, II, p. 183.

(3) Sur ces formations continentales et l'emploi de la terminologie marocaine, *voir* M. Gigout, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 177.

(Faculté des Sciences de Lyon.)

GÉOLOGIE. — *Sur des grands traits de la tectonique alpine de la bordure du socle du massif de l'Argentera dans les vallées de la Vésubie et de la Roya (Alpes-Maritimes).* Note (*) de M. **Jean Vernet**, transmise par M. Léon Moret.

La tectonique de cette bordure est restée jusqu'à présent incomplètement étudiée, L. Bertrand ([1]) n'en ayant décrit que la partie Sud, qu'il présente comme un éperon anticlinal puissant et bien marqué axé sur la Vésubie moyenne et dont les deux flancs se décomposeraient en plis parallèles déversés vers l'extérieur.

De même que je l'ai fait pour la vallée de la Tinée ([2]) je ne passerai ici en revue que les accidents définis à la surface structurale du socle antétriasique, laissant d'autre part de côté la région frontière col de Sabbione-col de Tende.

La bordure Sud du massif de l'Argentera dans les vallées de la Vésubie et de la Roya (vallon de Cairos) peut tectoniquement se définir en totalité, entre 600 et 2 200 m d'altitude, comme un grand versant monoclinal abrupt dont la simplicité n'est troublée que par deux indentations synclinales transversales et deux changements de direction.

A l'Ouest, le Bans de la Frema montre, reposant sur le Permien, un Werfénien redressé à environ 45° en moyenne. Ces affleurements définissent le front d'ennoyage axial d'un éperon anticlinal séparant le synclinal du col de Vejas d'un autre synclinal beaucoup moins profond et que le Quaternaire, largement étalé entre la Trinité et Saint-Martin-Vésubie, empêche de mieux définir. Deux petits champs de failles locales très serrées nettement circonscrits, représentent des panneaux violemment rompus.

De Saint-Martin-Vésubie aux approches de Roquebillière existe un système de failles parallèles directionnelles, soit Nord Ouest-Sud Est. A la faille signalée par A. Faure-Muret ([3]) dans la série jurassique et crétacée doit être adjoint l'ensemble de cassures qu'on peut voir recouper le socle sur la rive gauche de la Vésubie. Les contacts sont parfois très nets aux émergences du Quaternaire. Le contact anormal en discordance tectonique des calcaires triasiques avec la « Molliérite » et le Cristallin, rive droite du Torrent de Peira, recoupé en talus par la petite route non terminée de Saint-Martin-Vésubie à Berthemont, est souligné par une intercalation de quelques centimètres de schistes rouges émiettés attribuables au Werfénien supérieur ou au Permien.

Cet ensemble peut être appelé « Faille de la Vésubie », accident vraisemblablement complexe, mais auquel on doit évidemment la disparition locale du Werfénien que A. Faure-Muret ([4]) a attribuée à une lacune stratigraphique. Les cassures observées, subverticales ou à fort pendage normal, définissent une faille conforme.

Des complications apparaissent en bordure Nord-Est de l'accident, avec d'autres directions de fractures en relation avec lesquelles on voit des lambeaux d'érosion de panneaux disloqués de Trias et de Permien insérés en coins dans le Cristallin, des laminages et des broyages intenses (brèche de gneiss et Werfénien au Villaron) : le recoin de Berthemont-les-Bains, montrant des cargneules sous le glaciaire dans le vallon de Cogni, doit correspondre encore à un repli synclinal, de style plus ou moins cassant.

Le glaciaire peut cacher au Nord de Belvedère certaines complications (affleurement de Werfénien et Trias moyen en série renversée de la chapelle du Planet, accident devant d'ailleurs ressortir à une tectonique de couverture). C'est ici en tout cas que la bordure définit un « cap » très obtus, structure anticlinale atténuée concrétisant la notion qui reste du schéma de L. Bertrand relativement à la tectonique du socle.

A partir du Nord de Roquebillière et vers l'Est, le Werfénien repose sur un Permien particulièrement puissant. A l'Est du « cap » anticlinal obtus de l'éperon de Belvédère, le contact d'abord très redressé dans le vallon des Graus diminue d'inclinaison et montre dans le vallon de Cairos un pendage de l'ordre de 45°. Il est rompu par des failles obliques normales conformes à composante de décrochement parfois prédominante (col Nord de Raus).

Le front Sud-Est d'ennoyage axial du massif est le siège, entre 400 et 2 300 m d'altitude d'une tectonique plus calme qui intéresse au Sud et au Sud-Est le Werfénien et un Permien encore puissant, le Permien diminuant assez brusquement d'épaisseur au Nord-Ouest et au Nord, pour disparaître tout à fait de ce côté (ravins à l'Ouest de Tende, vallon de la Consciente).

La disposition de cette terminaison du massif dessine un large éperon recourbé en direction du Nord-Est et présentant vers le Sud et l'Est un grand flanc de dôme modérément bosselé en plis souples rompus çà et là par des failles locales, le pendage moyen d'ennoyage variant entre 20 et 30° environ.

Constituent cet éperon : au Sud, un large « éperon anticlinal de la Nauca-Corne de Bouc », d'axe Ouest-Est, et au Nord-Est un « brachyanticlinal du mont Agnellino » dont l'existence a été signalée par P. Fallot et M. Lanteaume [5]. Séparant, dans le creux de la courbe, le brachyanticlinal de bordure des unités intérieures plus élevées du massif (mont Bégo), la « dépression synclinale de Vallauria » forme un ombilic ou un golfe assez profond s'infléchissant et s'ouvrant vers le Nord-Est, tandis qu'à son angle Sud-Est vient se souder le « synclinal de la Minière » séparant les deux unités anticlinales.

Un système de failles au rôle très caractéristique définit en particulier un horst sommital du mont Agnellino. D'autre part le flanc Nord du synclinal de la Minière apparaît ourlé vers l'Est d'une structure synclinale

légèrement déversée au Sud, également signalée par P. Fallot et M. Lanteaume [6]; le synclinal, lui-même ici déjeté au Sud, montre des chevauchements locaux vers sa jonction par faille avec la cuvette de Vallauria.

(*) Séance du 19 octobre 1959.
(1) *Bull. Carte géol. France*, n° 56, 1897-1898, p. 9.
(2) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1780.
(3) *Mém. Carte géol. France*, 1955 (Esquisse géologique au 1/100 000e).
(4) *Mém. Carte géol. France*, 1955.
(5) *Bull. Carte géol. France*, n° 246 B, 1955, p. 53.
(6) *Ibid.*

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la notion de dispersion littorale.* Note (*) de M. **André Rivière**, présentée par M. Jean Wyart.

Les actions littorales classiques suffisent à expliquer la dispersion, indépendamment de l'action probablement prépondérante des éboulements sous-marins, des courants de densité ou de courants de fond exceptionnels.

J'ai attiré antérieurement l'attention sur le fait que l'érosion et le recul de certaines plages caractérisées par la faible pente des profils littoraux, mais insuffisamment alimentées en sédiments, ne peut s'expliquer — lorsque l'action des cheminements littoraux n'est pas en cause — autrement que par des phénomènes généralement très lents de *dispersion* littorale (1). Les observations faites à Safi par une mission hydrographique et sédimentologique envoyée par le Laboratoire Central de l'Hydraulique de Maison-Alfort confirmaient d'ailleurs cette interprétation en montrant la réalité du phénomène.

Bien que certains observateurs aient attiré l'attention sur le fait que la théorie s'accordait bien avec leurs propres constatations (2), la notion même de dispersion a été remise en cause par W. Nesteroff (2), qui, au cours de ses plongées, n'a pas observé le phénomène, dont l'action prolongée indéfiniment dans le temps aurait, d'après lui, des conséquences incompatibles avec l'état actuel de l'évolution littorale.

Ce second argument n'a pas à être retenu puisque tout le monde est d'accord sur le fait que les mers n'ont atteint leur niveau actuel que depuis un laps de temps qui ne dépasse pas quelques millénaires. La première objection trouve sa réponse dans l'étude critique de la phase initiale du phénomène. L'action érosive que les vagues poussées par les vents de tempête exercent sur les grèves est un phénomène connu et l'on sait que, abstraction faite des cheminements littoraux possibles, le matériel sédimentaire arraché au rivage se dépose à quelque distance, à des profondeurs variables avec les conditions locales, mais toujours assez faibles, correspondant à ce qu'il est convenu d'appeler les « petits fonds ».

Les vagues de beau temps, principalement lorsqu'elles correspondent à des vents soufflant de terre, ramènent au rivage le matériel entraîné. Il est évident toutefois que les vagues de beau temps ayant des longueurs d'onde et des amplitudes beaucoup plus faibles que celles des vagues de tempête, leur action ne se fera sentir qu'à des profondeurs moindres. Par suite, la fraction du matériel sédimentaire qui a été entraîné le plus loin se trouve avoir des chances très réduites d'être ramenée au rivage, d'où nécessairement un remblayage et un relèvement probablement très lent des petits fonds, surtout à leur limite externe. Si les conditions océanographiques moyennes restent les mêmes, la répétition des mêmes méca-

nismes, entraînant à chaque tempête des sables littoraux aux mêmes profondeurs, finira par les pousser à des distances du rivage primitif croissantes avec le temps et les progrès du remblayage. Si la pente initiale des fonds s'y prête, la limite d'entraînement des sédiments pourra être marquée par un talus plus ou moins net sur le versant duquel pourront se produire des éboulements sous-marins (comme c'est par exemple le cas au large de certains deltas). Si la côte est suffisamment alimentée en sédiments, ces phénomènes finiront par entraîner une avancée du rivage sur le domaine maritime. Si, au contraire, les apports sédimentaires sont insuffisants ou nuls, la côte reculera au fur et à mesure de l'étalement vers le large des matériaux qui lui sont arrachés avec, comme résultat final, la constitution d'une plate-forme littorale sur laquelle les profondeurs resteront faibles, mais qui pourra être très étendue. En fait la dispersion apparaît comme la conséquence inéluctable de mécanismes au demeurant *très classiques* et il est évident qu'elle se produit dans les conditions normales de l'évolution d'un rivage, sans qu'aucun élément sédimentaire arraché aux plages soit jamais entraîné, autrement que par la lente progression du remblayage, à des profondeurs supérieures à celles où l'agitation des vagues demeure assez forte pour assurer sa mise en mouvement. C'est en raison même de ce fait que la dispersion échappe *nécessairement* à l'observation extemporanée du plongeur, et si, à Safi, des observations positives avaient été possibles, le fait tient à ce que les conditions naturelles d'équilibre topographique et granulométrique du profil littoral avaient été perturbées par l'apport *artificiel* des sables de dragage dont la granulométrie différait profondément de celle des fonds sur lesquels ils avaient été déversés.

Conséquence inéluctable, mais à échéance lointaine des actions littorales classiques, *la dispersion* ne peut qu'être accélérée par un certain nombre de phénomènes : 1° Les tempêtes exceptionnelles, souvent accompagnées de raz-de-marée, qui provoquent l'entraînement des sédiments littoraux à des profondeurs inhabituelles où ils ont les plus fortes chances d'échapper totalement à l'action inverse des vagues de beau temps. J'ai d'ailleurs montré ([4]) que le creusement des petits fonds qui résulte de ces phénomènes provoque parfois une érosion prolongée du rivage; 2° l'entraînement par flottation ([5]); 3° les éboulements de talus sédimentaires, d'autant plus fréquents que ces talus sont plus raides; 4° Les courants de densité, dont on sait qu'ils sont capables d'entraîner des sédiments littoraux à de grandes profondeurs et à de grandes distances des côtes. Le rôle qu'on attribue aujourd'hui à ces derniers phénomènes dans la formation de nombreux faciès géologiques de caractère très extensif (comme par exemple les flyshs), de même d'ailleurs que l'existence de nombreuses formations gréseuses très étendues, bien que de caractère non strictement littoral, sont des arguments difficilement contestables en faveur de la « dispersion » dont le rôle géologique au cours des périodes

anciennes a sans doute été d'autant plus considérable que le niveau des mers y demeurait plus longtemps stable.

(*) Séance du 2 novembre 1959.

(1) A. RIVIÈRE et J. LAURENT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2037.

(2) P. HOMMERIL, *Bull. C. O. E. C.*, 10e année, nos 9 et 10, 1958, p. 50.

(3) W. NESTEROFF, *Thèse*, Paris, décembre 1958.

(4) A. RIVIÈRE, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 413.

(5) J. BOURCART, *Problèmes de Géologie sous-marine* (*Évolution des Sciences*), Masson, 1958, p. 102.

MÉTÉOROLOGIE. — *La mesure absolue des vitesses de chute de particules précipitantes à l'aide d'un radar.* Note (*) de M. **Roger Lhermitte**, transmise par M. André Danjon.

L'auteur décrit une méthode de mesure indirecte de la distribution des vitesses de chute des particules d'une précipitation qui est détectée avec une installation radar à faisceau vertical fixe. La mesure qui est basée sur l'analyse du spectre de fluctuation d'un signal résultant du mélange entre l'écho de précipitation étudié et d'un écho terrestre se trouvant à la même distance.

Nous utilisons depuis quelques mois une méthode expérimentale de mesure indirecte de la distribution des vitesses de chute des particules qui sont détectées avec une installation radar à faisceau vertical fixe. Cette méthode est basée essentiellement sur l'interprétation du spectre de fluctuation du signal résultant du mélange entre l'écho donné par la précipitation étudiée et un écho terrestre se trouvant à la même distance.

Dans le dispositif utilisé, l'impulsion haute fréquence fournie par un magnétron (longueur d'onde, 3 cm; puissance de crête, 250 kW) est appliquée simultanément à deux antennes séparées. Le rayonnement de l'une de ces antennes est vertical et intéresse les précipitations existant au-dessus du lieu d'observation. Le rayonnement de l'autre antenne est horizontal, orientable en azimut, et dirigé vers un obstacle terrestre.

Le signal $\Upsilon(t)$ résultant de la somme de deux échos se trouvant à la même distance ou altitude, peut être représenté par l'équation

$$\Upsilon(t) = a_0 \sin(\omega t + \varphi_0) + \sum_i a_i \sin\left(\omega t + \frac{4\pi v_i t}{\lambda} + \varphi_i\right).$$

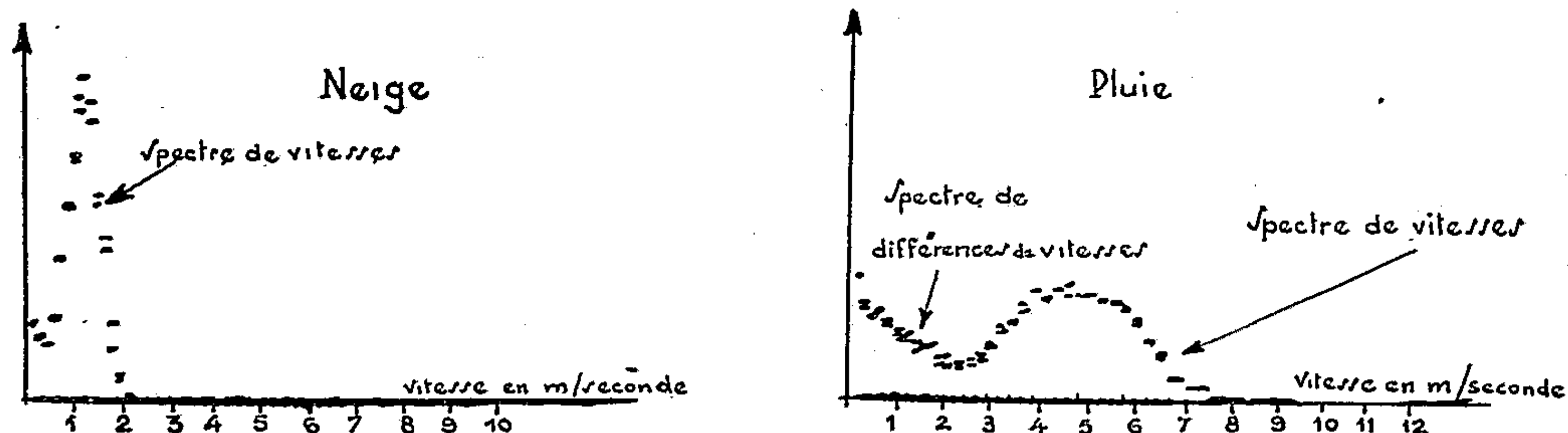
La vibration $a_0 \sin(\omega t + \varphi_0)$ traduit le signal de l'écho terrestre dont on peut modifier l'amplitude, et les vibrations $a_i \sin[\omega t + (4\pi v_i t/\lambda) + \varphi_i]$ représentent les échos causés par les particules détectées dont la vitesse radiale (qu'on peut admettre égale à la vitesse de chute) est v_i. Le carré R^2 de l'amplitude du signal $\Upsilon(t)$ est donné par

$$R^2 = a_0^2 + \sum_i a_i^2 + 2\sum_{ij} a_i a_j \cos\left[\frac{4\pi(v_i - v_j)t}{\lambda} + \Phi_{ij}\right] + 2\sum_i a_0 a_i \cos\left(\frac{4\pi v_i t}{\lambda} + \Phi'_i\right).$$

R^2 s'exprime ainsi par une composante moyenne et par deux spectres qui traduisent sa fluctuation. Le premier de ces spectres a déjà été étudié ([2]) et s'étend de la fréquence 0 à une fréquence maximale qui est limitée par la plus grande différence de vitesse possible entre les particules qui donnent un écho détectable. Le second spectre résulte de la présence de l'écho terrestre de phase fixe et est contenu entre les fréquences qui correspondent aux vitesses minimales et maximales de chute des particules.

La plus grande partie du second spectre se trouve à l'extérieur du domaine de fréquence occupé par le premier et traduit directement la répartition des vitesses radiales des particules. Ainsi chaque particule, dont la vitesse est v_i, donne naissance à un terme de fréquence $F_i = 2v_i/\lambda$ dont l'amplitude est $a_0\, a_i$ (a_0 peut être considéré comme une constante).

Si le signal fluctuant représentant les variations de R^2 est appliqué à l'entrée d'un analyseur de fréquences à filtres parallèles d'un type identique à celui que nous avons décrit dans une Note précédente [1], le signal $A(t)$ à la sortie de chaque filtre sera constitué par une somme de fonctions sinusoïdales, qui seront de fréquences voisines et limitées par la caractéristique de transmission du filtre $g(F)$ [ou $G(v)$ avec $F = 2v/\lambda$] et qui auront pour amplitudes $a_0\, a_i\, G(v)$. Ce signal aura une fréquence voisine de la fréquence centrale de transmission du filtre si celui-ci est étroit et sera



modulé par les fluctuations dues aux interférences entre ses composantes.

Admettons qu'il existe une répartition continue du nombre $N(v)$ des particules détectées en fonction de leur vitesse v qui se traduit par une densité de répartition $n(v) = dN(v)/dv$. La même répartition existera pour les fréquences composant le signal à l'entrée du filtre. Supposons que la section droite de diffusion arrière des particules σ_i, à laquelle est proportionnelle a_i^2, soit une fonction continue de la vitesse $\sigma(v)$. La moyenne linéaire du signal $A(t)$ à la sortie d'un filtre est nulle, mais sa moyenne quadratique sera

$$\overline{A}^2_{(t)} = a_0^2 \sum_i a_i^2\, G^2(v_i) = a_0^2 \int_0^\infty \sigma(v)\, n(v)\, G^2(v)\, dv.$$

Les filtres sont suivis par une détection linéaire et, dans les hypothèses précédentes, la moyenne linéaire du signal redressé sera

$$|\overline{A}_{(t)}| = K\sqrt{\overline{A}^2(t)} = K a_0 \sqrt{\int_0^\infty \sigma(v)\, n(v)\, G^2(v)\, dv}.$$

La réponse du filtre après détection sera donc, si l'on admet que $\sigma(v)$ et $n(v)$ sont constants dans l'intervalle transmis par le filtre,

$$|\overline{A}_{(t)}| = K\sqrt{\sigma(v)\, n(v)} \sqrt{\int_0^\infty G^2(v)\, dv}.$$

Si les coefficients de transmission des filtres de l'analyseur sont réglés de telle façon que $\int_0^\infty G^2(\nu)\, d\nu$ soit de même valeur pour chacun d'eux, leur réponse relative restituera la fonction K $\sqrt{\sigma(\nu)\, n(\nu)}$ étendue au domaine de fréquences ou de vitesses exploré.

Cette interprétation ne concerne que le domaine de fréquences dans lequel le premier spectre n'intervient pas. Dans la région qui s'étend vers des fréquences plus faibles, il convient d'ajouter les composantes dues aux différences de vitesses ([2]). On observe qu'on peut rendre cette contribution plus négligeable si l'on augmente l'intensité de l'écho terrestre représenté par son amplitude a_0. Il faut toutefois rester dans les limites imposées par le domaine d'application de la loi quadratique de transmission du signal haute fréquence : $\Upsilon(t)$.

Nous avons présenté deux exemples des résultats obtenus. Les fréquences sont indiquées par la vitesse d'après la relation $F = 2\nu/\lambda$. L'un de ces exemples se rapporte à de la pluie faible et l'on voit nettement une courbe spectrale qui s'étend jusqu'à 7,5 m/s et qui présente un maximum à 5 m/s. L'autre exemple concerne des particules détectées à une altitude élevée et qui sont glacées (cristaux de glace ou flocons de neige). On voit que, dans ce cas, la courbe présente un maximum vers 1 m/s et ne s'étend pas au-delà de 2 m/s.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

([1]) R. LHERMITTE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1954.

([2]) R. LHERMITTE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2026.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Premiers produits du métabolisme des ions phosphates chez les jeunes plantules d'orge.* Note de Mlle **Edwige Tyszkiewicz**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'apparition des premiers composés phosphorylés dans les racines et les feuilles d'orge montre que l'adénosine triphosphate, rapidement formée, est utilisée pour la formation du glucose 6-phosphate dès le début de la réaction.

Cette Note précise la nature des premiers composés phosphorylés formés chez de jeunes plantules d'orge, dans les feuilles et dans les racines, à partir d'ions phosphates fournis par le milieu extérieur.

Des plantules d'orge âgées de six jours, développées sur une solution $CaSO_4$ 0,001 M, sont plongées pendant 15 s sur la même solution additionnée de 200 μC de $^{32}PO_4$, sans entraîneur, par millilitre. Après un lavage rapide (15 s) mais soigné des racines, les plantules sont replacées sur la même solution non radioactive, puis prélevées après un court temps variable, 7 mn au maximum; les racines relavées sont alors coupées et plongées dans l'azote liquide.

L'ion phosphate migrant très lentement des racines vers les feuilles, pour faciliter l'étude de celles-ci, on a trempé leur base dans une solution $^{32}PO_4$ à 2 mC/ml, pendant 15 s. Les quelques millimètres de chaque feuille ayant trempé dans la solution radioactive ont été coupés et les feuilles placées sur de l'eau distillée. Après les mêmes temps que ceux employés pour l'étude des racines, ces feuilles sont plongées dans l'azote liquide.

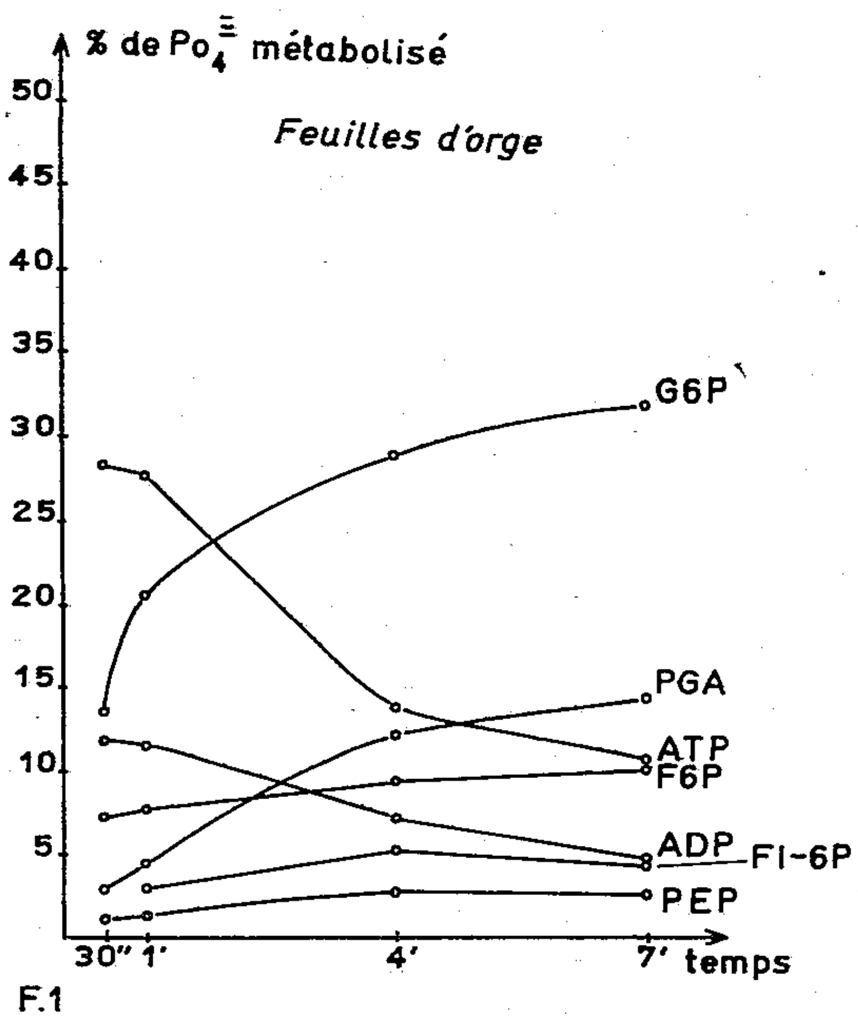
Chaque lot de racines ou de feuilles est broyé au mortier à l'état congelé. La poudre fine est alors transferrée à froid dans un petit broyeur contenant 1 ml d'une solution d'inhibiteurs : KCN, $HNaSO_3$ et NaF à 0,5 % chacun, et H_2KPO_4 0,1 M. Ce dernier a été signalé comme inhibant l'action de l'ATP-ase (1); effectivement nous avons constaté qu'en son absence le taux de radioactivité de l'ATP est fortement diminué chez les racines d'orge. Le broyat est ensuite centrifugé à 20 000 g pendant 20 mn à 4° environ. Dans le liquide décanté on précipite les protéines en acidifiant au moyen d'une résine H^+ jusqu'à pH 1,5, centrifuge et chromatographie quelques gouttes du surnageant — lequel renferme la quasi-totalité (95 %) de $^{32}PO_4$ absorbé — dans les solvants suivants :

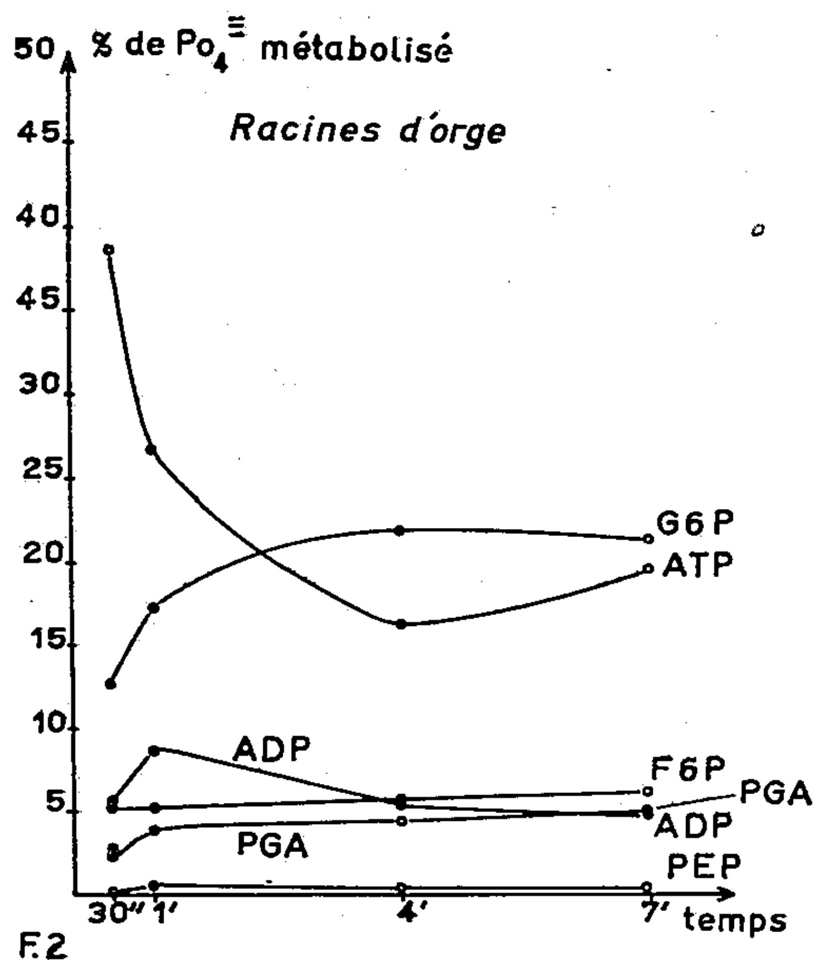
1° Acide isobutyrique, 100; ammoniaque N, 60; acide éthylène diamine tétraacétique 0,1 M, 1,6.

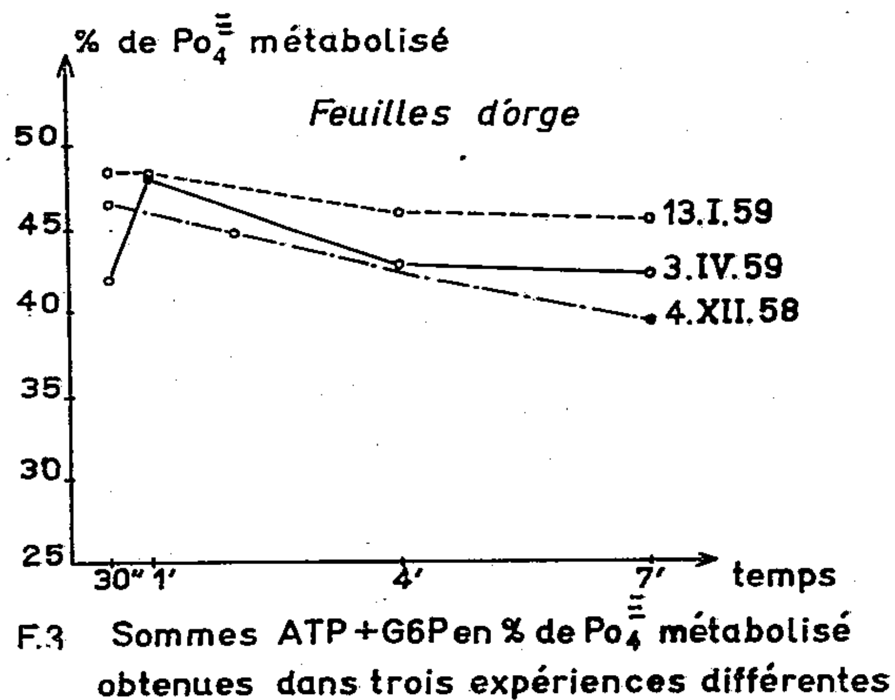
2° Butanol, 468; acide propionique, 200; eau, 312.

Les taches radioactives sont alors détectées par autoradiographie du chromatogramme et comptées sur le papier. Pour plus de précision les taches des hexoses monophosphates sont éluées et rechromatographiées dans le solvant : acide picrique, 2 g; butanol tert., 80 ml; eau, 20 ml.

Les diagrammes ci-contre (²) (1 et 2) représentent en fonction du temps. la quantité de $^{32}PO_4$ contenu dans divers composés phosphorylés, en pourcent de la quantité totale de $^{32}PO_4$ compté sur le chromatogramme dans tous les composés organiques.





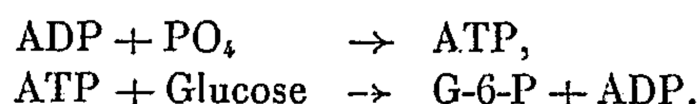


F.3 Sommes ATP+G6P en % de Po₄ métabolisé obtenues dans trois expériences différentes

Ces diagrammes montrent la radioactivité de l'adénosine triphosphate très forte après 30 s diminue ensuite alors que celle du glucose 6-phosphate augmente. D'après le diagramme 3, la somme des taux de radioactivité correspondant à ces deux composés demeure assez constante, entre 40 et 50 %.

Dans de jeunes feuilles de tomates soumises au même traitement que les feuilles d'orge, le taux de radioactivité de l'ATP diminue et celui du G-6-P augmente, leur somme restant voisine de 25 % du phosphate métabolisé.

Il apparaît ainsi que l'ATP est très vite utilisé à la formation du glucose 6-phosphate et qu'une fraction définie de la phosphorylation s'établit dès le début au niveau des réactions



$$\mathrm{ADP} + \mathrm{PO_4} \rightarrow \mathrm{ATP},$$
$$\mathrm{ATP} + \mathrm{Glucose} \rightarrow \mathrm{G\text{-}6\text{-}P} + \mathrm{ADP}.$$

Nos expériences montrent que pendant les premières minutes qui suivent l'absorption des ions phosphates, cette double réaction se produit dans le cytoplasme et nous avons constaté qu'elle a lieu dans les feuilles aussi bien à l'obscurité, qu'à la lumière.

Quant aux autres esters phosphoriques identifiés, nous remarquons surtout que l'activité de l'acide phosphoglycérique croît régulièrement dans les feuilles, et reste beaucoup plus faible, pratiquement constante dans les racines.

(1) G. Ducet, A. J. Rosenberg, G. Wandewalle et A. Andrejew, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2657.

(2) Nous employons les abréviations suivantes : ADP, adénosine diphosphate; ATP, adénosine triphosphate; G-6-P, glucose 6-phosphate; F-6-P, fructose 6-phosphate; Fi-6P, fructose 1-6-diphosphate; PGA, acide phosphoglycérique, PEP, acide phosphoénolpyruvique.

(*Station Centrale d'Agronomie, I. N. R. A., Versailles.*)

ÉCOLOGIE VÉGÉTALE. — *Conditions de milieu et modifications morphologiques chez le* Coix lachryma-Jobii *L.* Note de M. **Henri Jacques-Félix**, présentée par M. Raoul Combes.

L'humidité atmosphérique est défavorable à la différenciation de la gaine en utricule et au développement des épillets mâles; la sécheresse a une action féminisante positive par développement d'épillets femelles consécutifs et de fleurs hermaphrodites dans l'inflorescence mâle.

Depuis les travaux fondamentaux de Physiologie écologique, particulièrement illustrés en France par G. Bonnier, M. Molliard et R. Combes, l'influence du milieu sur la morphologie des plantes n'a plus à être vérifiée dans son principe. Cependant, de nombreux cas d'espèces restent dans le champ des investigations, pour éprouver la fixité de certains caractères réputés spécifiques, ou le déterminisme de certaines adaptations.

Chez le *Coix lachryma-Jobii* L. chacun des rameaux préfloraux, né par subdivision successive à l'aisselle d'une feuille complète, donne encore, après un entrenœud assez long, un ultime nœud végétatif constitué normalement : 1° d'une feuille axillante réduite à une gaine fermée; 2° un rameau axillaire réduit à un épillet femelle sessile; 3° une inflorescence d'épillets mâles terminant l'axe considéré. Au cours du développement la gaîne s'accroît et se différencie en une utricule scléreuse qui inclut le volumineux caryopse de l'épillet femelle pour constituer le « faux fruit » si caractéristique de l'espèce et auquel il est facile d'attribuer une « fonction » de protection.

Cependant, si l'on soumet des lots de *Coix* à deux milieux différents : l'un s'écartant des conditions naturelles par une réduction de la lumière et une augmentation de l'humidité atmosphérique; l'autre s'écartant de ces mêmes conditions par une augmentation de la siccité de l'air [1], on obtient des modifications très sensibles de la constitution et de la morphologie des inflorescences.

Milieu humide. — 1° Les rameaux axillaires sont tout d'abord réduits en nombre et leur entrenœud est beaucoup plus court. 2° De plus et surtout ces spathéoles sont réduites, restent membraneuses et sous-tendent l'épillet femelle mais sans l'inclure. Il est tout à fait remarquable de pouvoir examiner directement cet épillet femelle libre alors qu'on ne peut normalement l'étudier qu'après l'avoir extrait difficilement de l'utricule. 3° L'apex de chaque axe considéré est toujours plus ou moins avorté et n'évolue pas en inflorescence d'épillets mâles. 4° De façon plus exceptionnelle, l'un des appendices de l'épillet femelle peut se différencier en épillet satellite imparfait.

Milieu sec. — Dans ce cas les modifications sont beaucoup moins spectaculaires : 1° Une spathéole florifère, ayant un épillet femelle à son aisselle,

peut devenir pénultième et l'axe fournit encore une dernière spathéole avec un épillet femelle axillaire et une inflorescence mâle terminale. L'entre-nœud est très court entre les deux utricules qui sont fortement sclérifiées et étroitement imbriquées. 2° Plusieurs des épillets normalement mâles peuvent développer une fleur hermaphrodite.

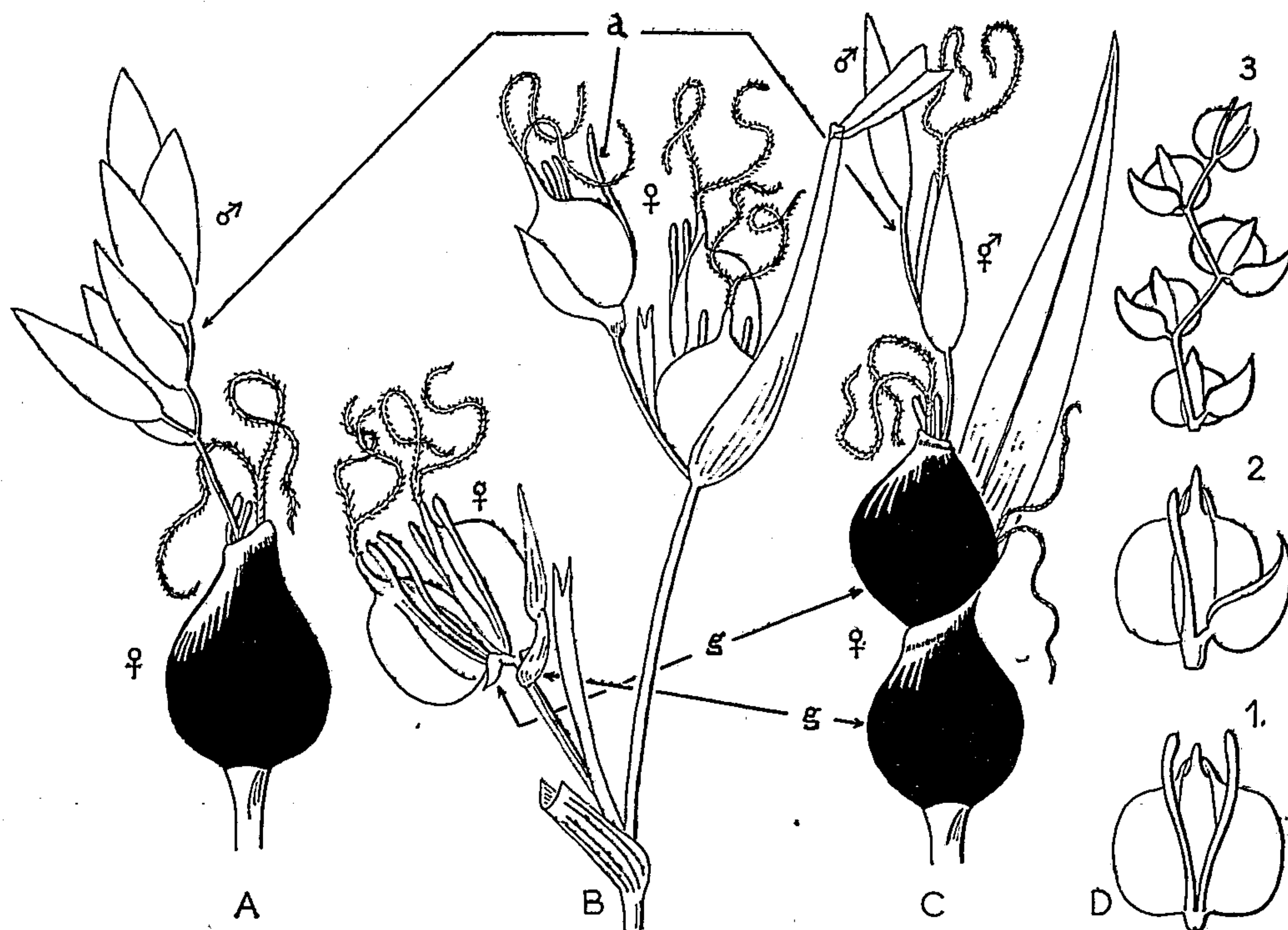


Fig. 1. — Modifications morphologiques expérimentales du *Croix lachryma-Jobii* L. : A. Sommité d'un rameau florifère normal avec axe terminal différencié en inflorescence ♂ et dernière feuille de l'axe modifiée en utricule incluant l'épillet ♀ axillaire. B. Rameau obtenu en milieu humide : les gaines ne se différencient pas et les inflorescences ♂ sont avortées. C. Rameau obtenu en milieu sec : deux nœuds successifs de l'axe ont donné un épillet ♀ et une utricule; l'inflorescence terminale réduite a donné une fleur ⚥. D. Constitution théorique de l'inflorescence ♀ axillaire : 1, épillet normal avec ses deux appendices; 2, épillet ♀ avec un épillet satellite neutre; 3, type théorique d'un racème axillaire (*a*, axe; *g*, gaine; G × 2).

D'après la constitution normale du *Coix* il semble exister un rapport causal entre la différenciation d'un épillet femelle axillaire, l' « utriculisation » de la gaine et la masculinisation de l'axe. Nos conditions expérimentales troublent ces corrélations. D'une part, la croissance en milieu humide permet le développement d'épillets femelles axillaires sans entraîner l' « utriculisation »; d'autre part, la croissance en milieu sec permet le développement d'un épillet femelle à l'aisselle de deux nœuds consécutifs et la féminisation partielle de l'axe terminal.

En conclusion, les conditions extrêmes du milieu humide sont susceptibles de modifier profondément la morphologie si caractéristique du *Coix*,

mais elles sont incompatibles avec la reproduction naturelle de l'espèce par avortement total des épillets mâles. Cependant la différenciation d'un épillet annexe à l'épillet femelle nous incline à supposer que l'appendice non différencié représente l'axe rudimentaire d'un racème théoriquement constitué de plusieurs paires d'épillets hétérosexués.

L'espèce, bien que croissant de préférence dans des sols humides, paraît s'adapter infiniment mieux à une accentuation xérique des conditions naturelles. Les faits observés en milieu expérimentalement sec, doublage des utricules, fleurs hermaphrodites, ont été déjà signalés par Agnès Arber d'après des observations de P. Weatherwax (2). Au cours de cet été 1959, particulièrement sec et chaud, des cultures de plein air, faites dans la région parisienne, ont montré très fréquemment des fleurs bisexuées dans les inflorescences terminales.

Nos observations rejoignent des résultats antérieurs rapportés par R. Combes (3), selon lesquels la perturbation de différents facteurs du milieu altère plus facilement les organes mâles que les organes femelles. Chez le *Coix* la féminisation tend à rétablir le mélange des sexes qu'une lente évolution a séparés.

(1) L'intensité lumineuse dans le compartiment humide était réduite d'environ 1/3, l'humidité atmosphérique maintenue entre 60 et 100 % avec une évaporation journalière de 0,462 mm; dans le compartiment éclairé l'humidité atmosphérique fluctuait entre 30 et 90 % avec une évaporation journalière de 2,975 mm.

(2) A. ARBER, *The Gramineæ*, Cambridge, 1934.

(3) R. COMBES, *La forme des végétaux et le milieu*, Paris, 1946.

(*Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, Nogent-sur-Marne, Centre technique d'Agriculture tropicale.*)

ENTOMOLOGIE. — *Comportement de* Lasiochalcidia guineensis *Steff., Chalcidide parasite de Fourmilions.* Note (*) de M. **Jean-Renaud Steffan**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les Hyménoptères Chalcidides parasites de larves de Fourmilions s'est développée une curieuse activité de chasse, en rapport, semble-t-il, avec le mode de vie de l'hôte. Ainsi, *Lasiochalcidia igiliensis* (Ms.) et *L. pugnatrix* Steff., dont nous faisions connaître le comportement en 1958, fouissent toutes deux le sable, à l'instar des Ammophiles, et le sondent de leur tarière, obligeant la victime, une jeune larve de *Myrmeleon inconspicuus* très légèrement enterrée, à quitter son abri. Elle est alors immédiatement capturée ou, si elle tente de fuir, poursuivie sur une distance atteignant jusqu'à 25 cm [1]. Une forme voisine, *L. guineensis* Steff., caractérisée par l'allongement de ses pattes postérieures à l'éperon tibial externe atrophié et aux griffes tarsales réduites, procède de façon bien différente à l'égard du même hôte. Son comportement, quoique plus complexe, rappelle celui du Chalcidien américain *Hockeria eriensis* (Wall.), qu'a sommairement décrit G. E. Wallace [2].

Contrairement aux autres espèces du genre, *L. guineensis* parasite les larves de tous stades qui se tiennent au fond de leur piège conique. Découvrant un de ces pièges, le Chalcidien s'engage avec précaution sur sa paroi, puis, sautant sur le versant opposé ou effectuant un demi-tour sur place, il s'immobilise, la tête tournée vers l'ouverture de l'entonnoir. Dès lors il adopte une attitude singulière, qu'on peut nommer « posture d'attente » : sa face sternale appliquée contre le sable, la tarière partiellement dégainée, la *Lasiochalcidia* écarte fortement les pattes postérieures qui, en extension complète — fémurs, tibias et tarses sont dans le même plan — dessinent un arc de cercle. Non seulement le Chalcidien demeurera dans cette position plus d'une heure si l'hôte tarde à manifester sa présence, mais encore, harcelé par des fourmis ou déplacé avec des pinces, il conservera la même attitude.

Lorsque, d'emblée, la *Lasiochalcidia* s'est postée au-dessus du Fourmilion, à chaque jet de sable qu'envoie ce dernier, elle se laisse glisser en arrière en modifiant graduellement sa posture primitive. A mesure qu'elle se rapproche du fond de l'entonnoir, on la voit relever son corps et plier peu à peu, tout en les ramenant l'une vers l'autre, ses pattes postérieures, dont elle enterre les tarses et, en partie, les tibias. Finalement ceux-ci encadrent, dans le sol, le thorax de la larve. Si, au départ, le parasite occupe une position éloignée, par de petits sauts ou de très vifs mouvements des pattes coïncidant avec les saccades de la tête de l'hôte, il se déplace d'abord latéralement pour rejoindre sa victime, s'immobilisant, les

pattes postérieures écartées, aussitôt que le *Myrmeleon* cesse de lancer des projectiles.

Parvenu au contact du Fourmilion, le Chalcidien déclenche son attaque. Simultanément il serre et fléchit ses pattes postérieures dont les tarses et l'extrémité des tibias correspondants embrassent le thorax de l'hôte. En même temps, il le perce de sa tarière qui, dans la majorité des cas, perfore la membrane collaire joignant la tête au pronotum du *Myrmeleon*. Celui-ci, chevauché par la *Lasiochalcidia* hors de l'atteinte de ses mandibules, ne peut que s'enterrer avec son assaillant — quand sa robustesse le lui permet — sans pour cela échapper au dépôt de l'œuf.

A la suite, soit d'une vaine attente, soit de l'échec de la première agression, apparaît un dernier comportement. De ses quatre pattes antérieures, alternativement éloignées et rapprochées du corps, le Chalcidien gratte avec lenteur le sable, qui s'écoulera à l'extérieur de la dernière paire de pattes maintenues écartées. Si cette manœuvre déclenche chez l'hôte le réflexe de « pelletage » ou son déplacement en direction du Chalcidien, elle inquiète parfois le Fourmilion et n'aboutit qu'à prolonger son enfouissement. La signification de l'acte reste donc incertaine.

De cette brève description il se dégage que les diverses phases du comportement de *L. guineensis*, et leur enchaînement même, témoignent d'une adaptation évidente à l'éthologie de l'hôte, adaptation se traduisant sur le plan morphologique par la modification des pattes postérieures en organes ravisseurs. Fait également remarquable, chaque épisode de ce comportement paraît une réponse à des stimulus strictement tactiles ou cinesthésiques, puisqu'au moyen d'attouchements ou de leurres tels que cavités artificielles, jets de sable, boules de coton animées, etc., il est possible de provoquer toutes les attitudes et manœuvres du Chalcidien.

(*) Séance du 2 novembre 1959.

(1) *Bull. Mus. Hist. Nat.*, Paris, 2e série, 30, (1958), 1959, p. 506-512.

(2) *Ann. Carn. Mus.*, 29, 1942, p. 31-38.

CYTOLOGIE. — *Transformations mitochondriales et formation de pigment dans les tubes de Malpighi de* Gryllus domesticus (*Orthoptère Gryllidæ*). Note (*) de M. **André Berkaloff**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons pu mettre en évidence dans une précédente publication [1] l'origine et l'évolution des urosphérites des tubes de Malpighi de *Gryllus domesticus*. Nous avions noté l'existence, dans le cytoplasme des cellules, d'une autre catégorie de globules, très souvent pigmentés en jaune pâle, teinte parfois masquée par un autre pigment présent dans le cytoplasme à l'état diffus ou sous forme d'aiguilles, surtout chez les mâles.

Ces globules s'observent plus facilement, sur le vivant, dans les cellules sans urosphérites, par exemple dans les cellules de la portion distale aveugle du tube où ils sont rares mais bien visibles.

L'examen au microscope électronique de ces globules montre, à l'intérieur d'une membrane, une substance fondamentale dans laquelle se remarquent un certain nombre d'inclusions variées dont nous avons cherché à préciser la nature et l'origine.

Leur formation est due à une altération des mitochondries. Nous avons pu suivre cette évolution dans les cellules venant d'éliminer leurs urosphérites et dans certains cas pathologiques, notamment lors d'injections de cellules étrangères, le phénomène est alors général dans la portion proximale du tube. De même Rhodin [2], qui a décrit des globules semblables dans le rein des Vertébrés, a montré que leur nombre augmentait lors d'injections d'albumine.

Tout se passe comme si certaines mitochondries, après une courte phase de croissance désordonnée, se mettaient à dégénérer pendant que les autres conservent leur aspect normal.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Mitochondries normales et en début d'altération dans une cellule située vers la base du tube. On note, dans la mitochondrie mi_1, l'apparition de crêtes nombreuses et développées au centre, tandis que la partie périphérique conserve son aspect normal. On observe en *b* la bordure interne de la cellule et en *n* son noyau. (G × 27 000.)

Planche II.

Fig. 2. — Le nombre des crêtes augmente dans les mitochondries mi_1, tandis que dans les mitochondries normales mi_2 les crêtes restent classiques. (G × 27 000.)

Fig. 3. — La multiplication des crêtes devient anarchique. Noter la multiplication simultanée des grains intramitochondriaux. (G × 36 000.)

PLANCHE I.

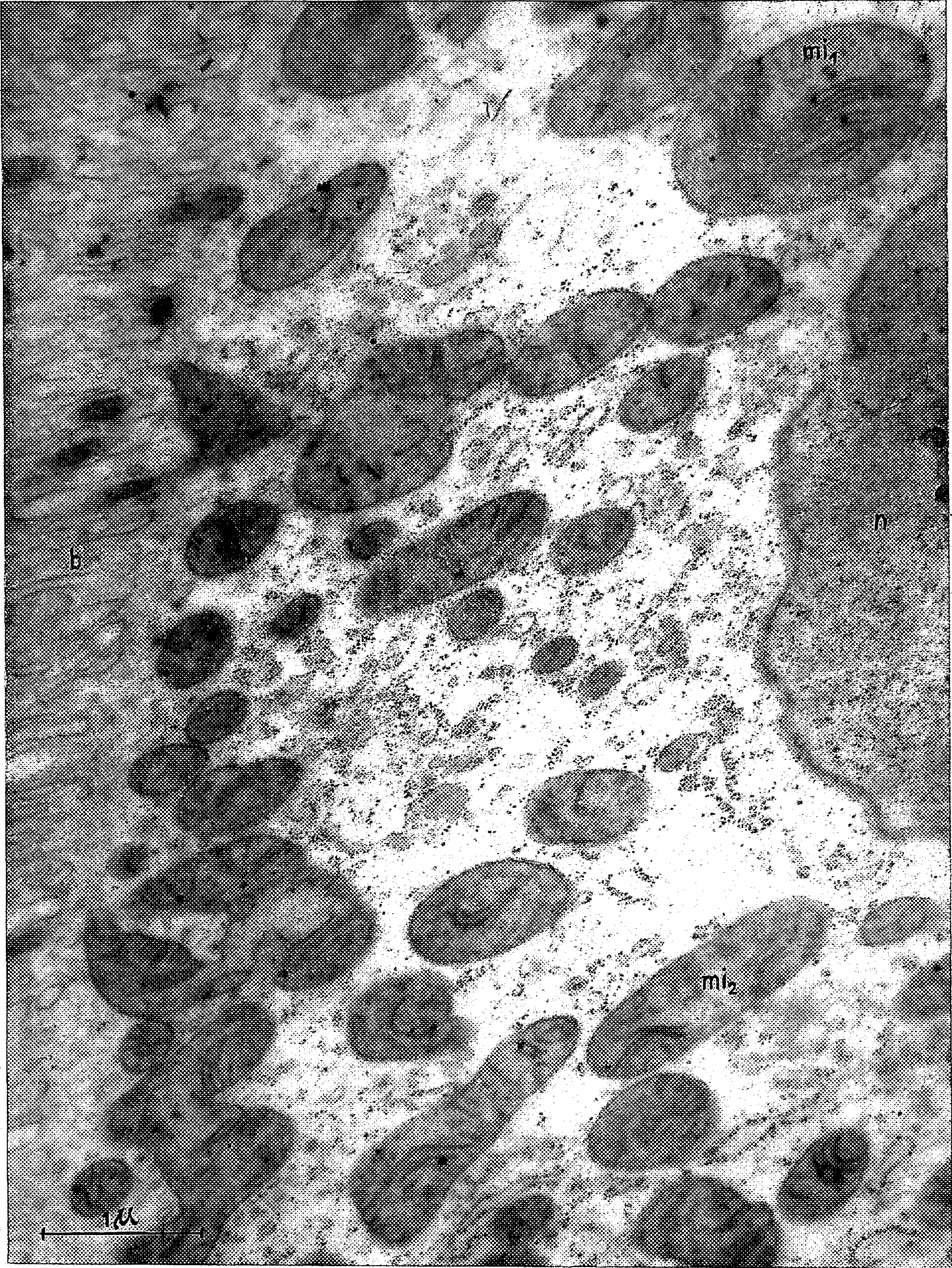


Fig. 1.

PLANCHE II.

Fig. 2.

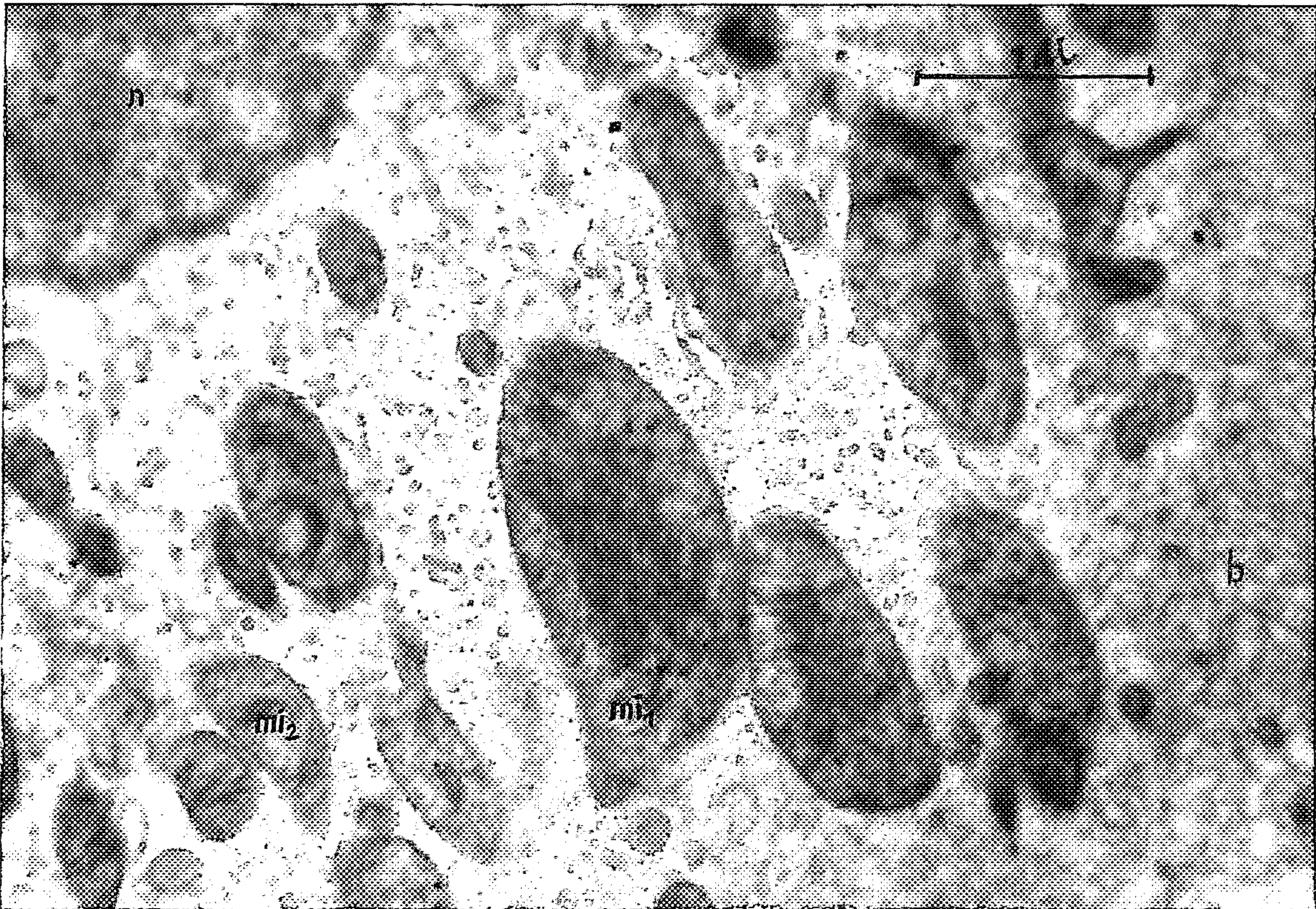
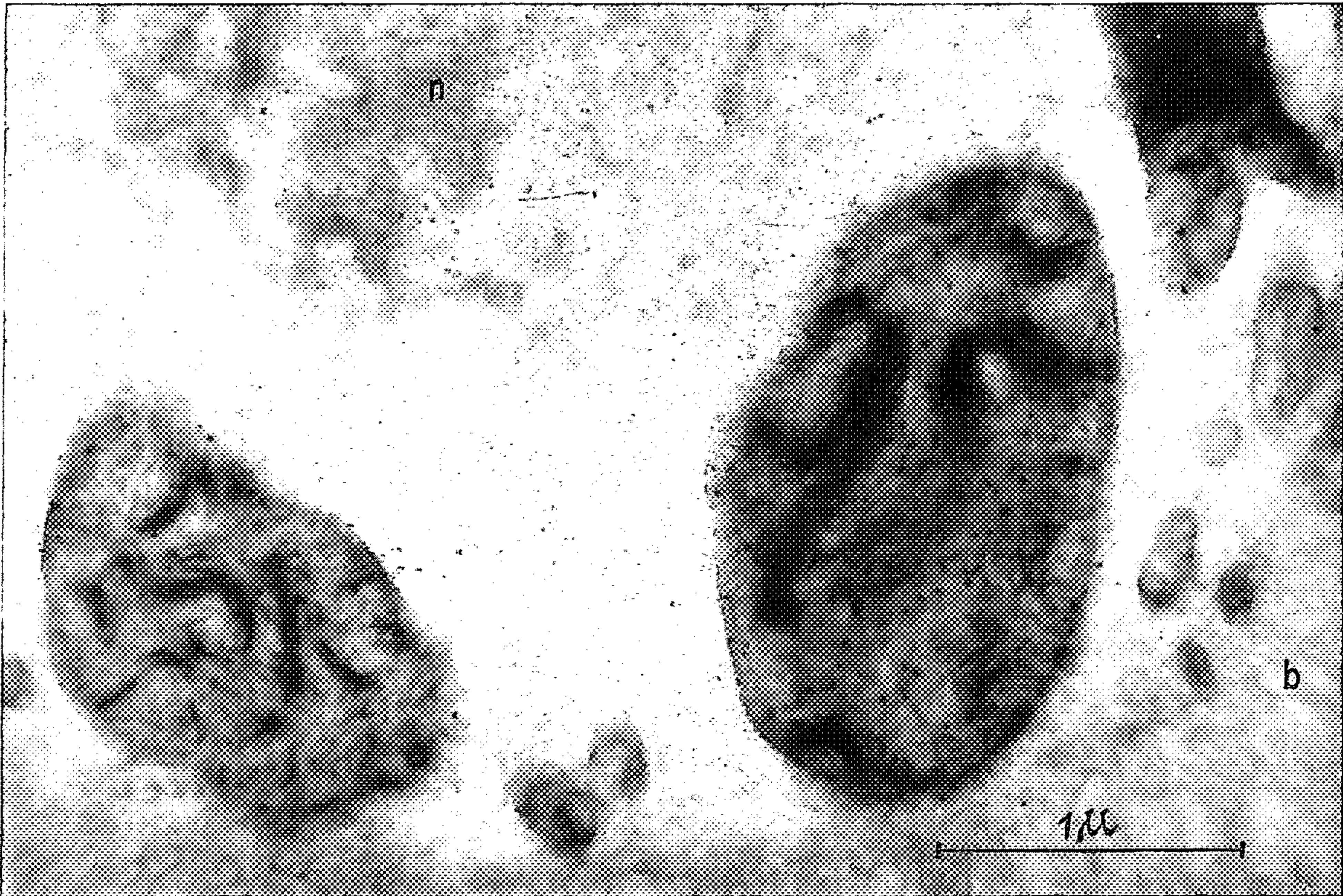


Fig. 3.



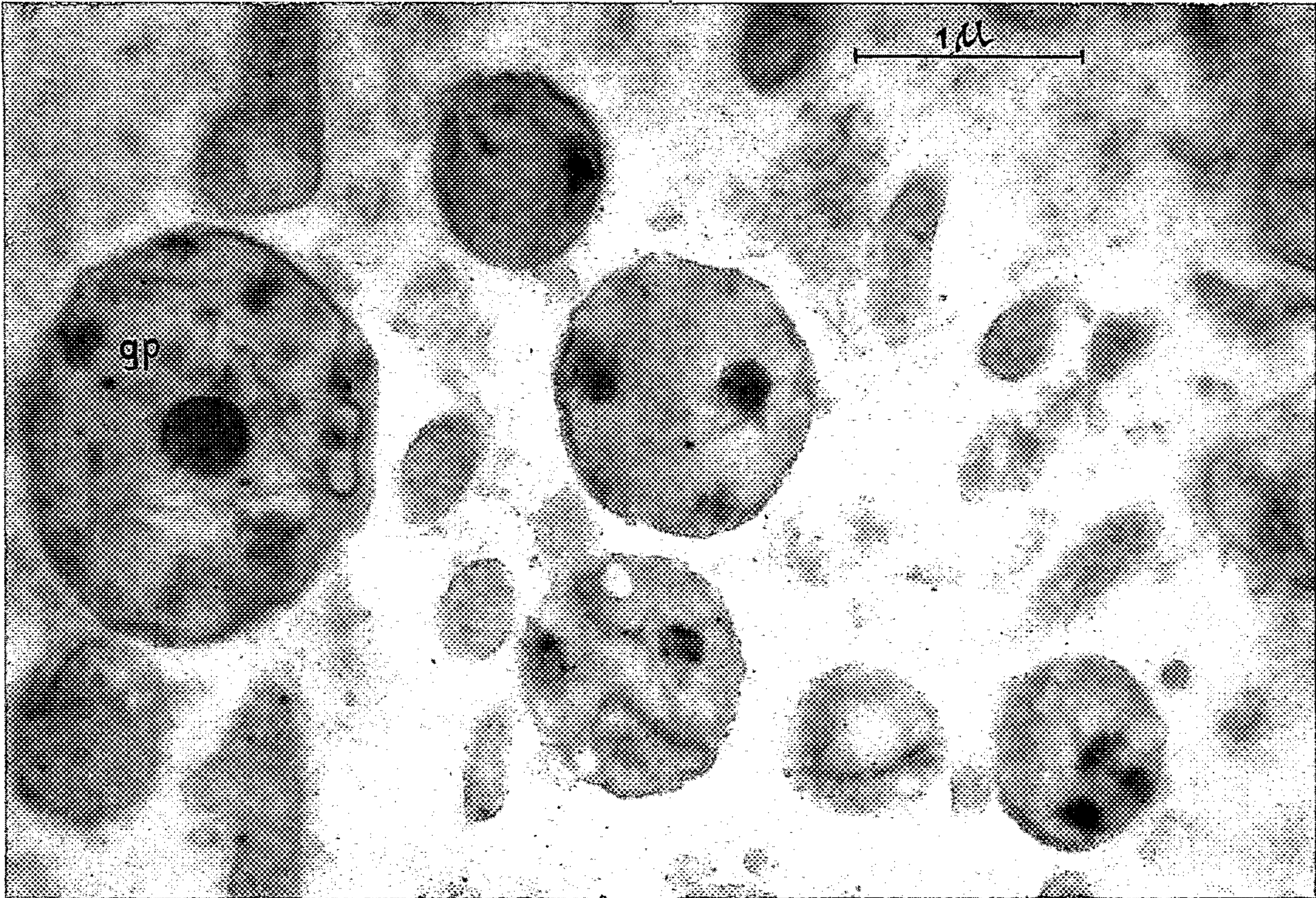


Fig. 4.

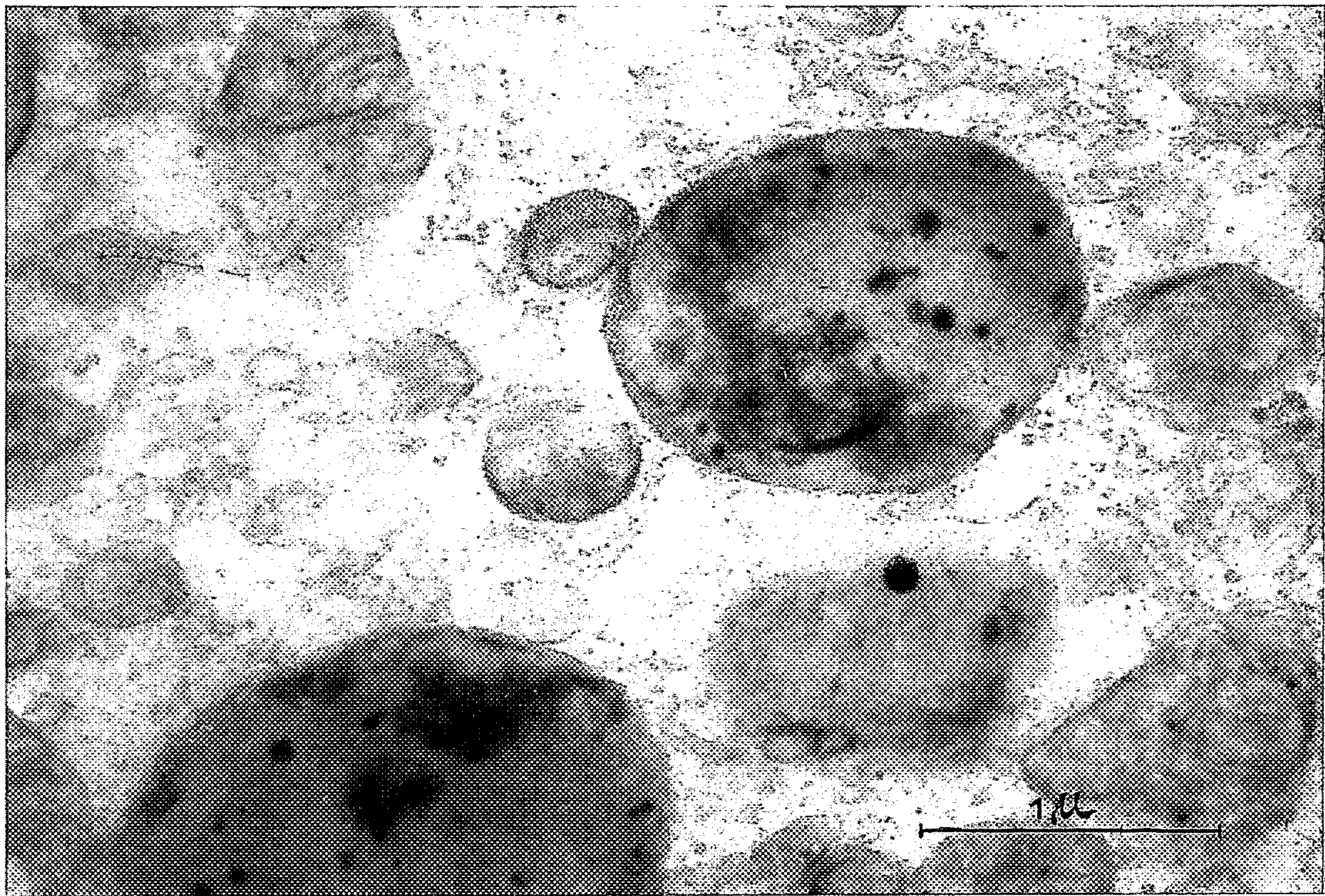


Fig. 5.

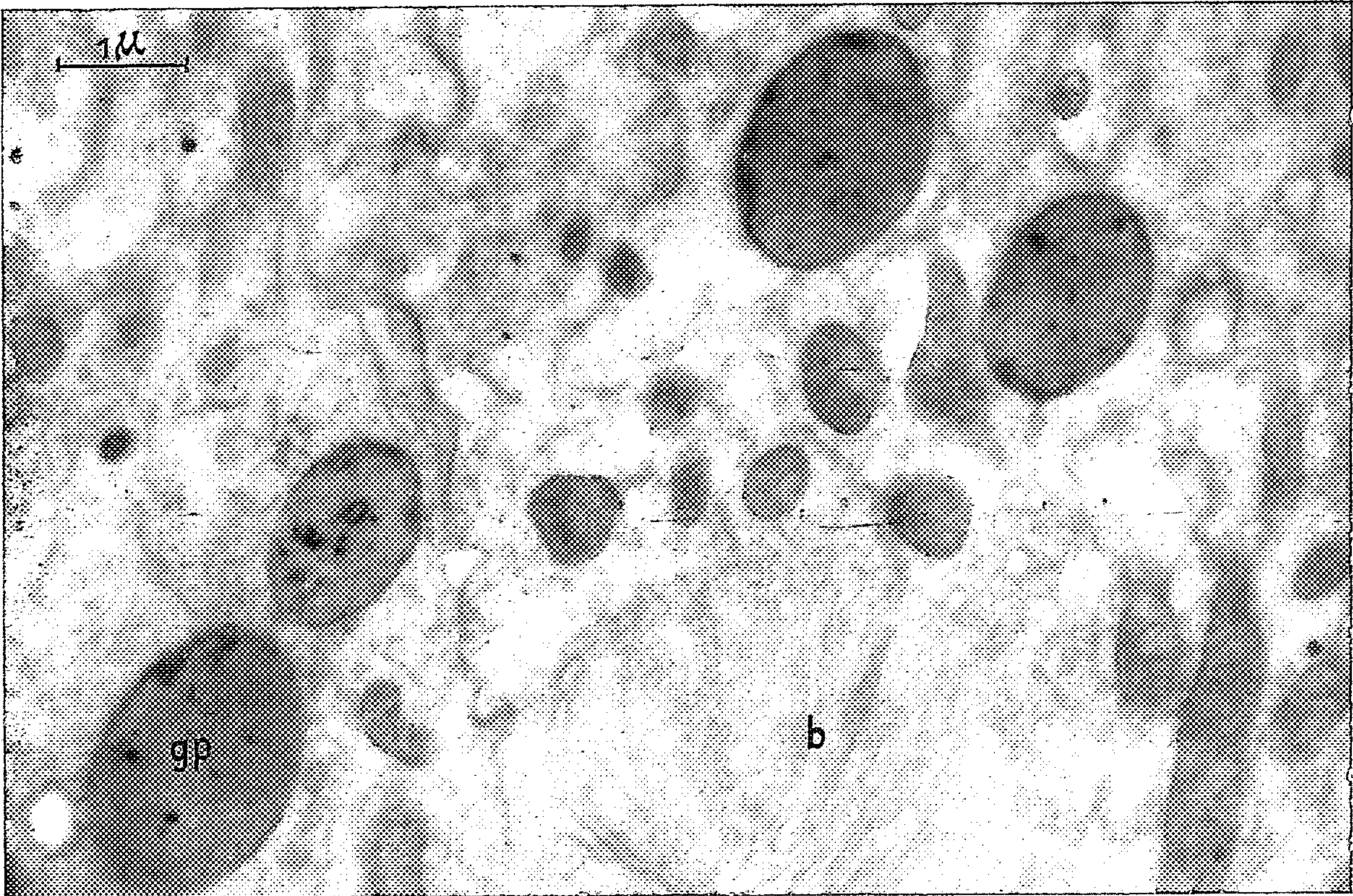


Fig. 6.

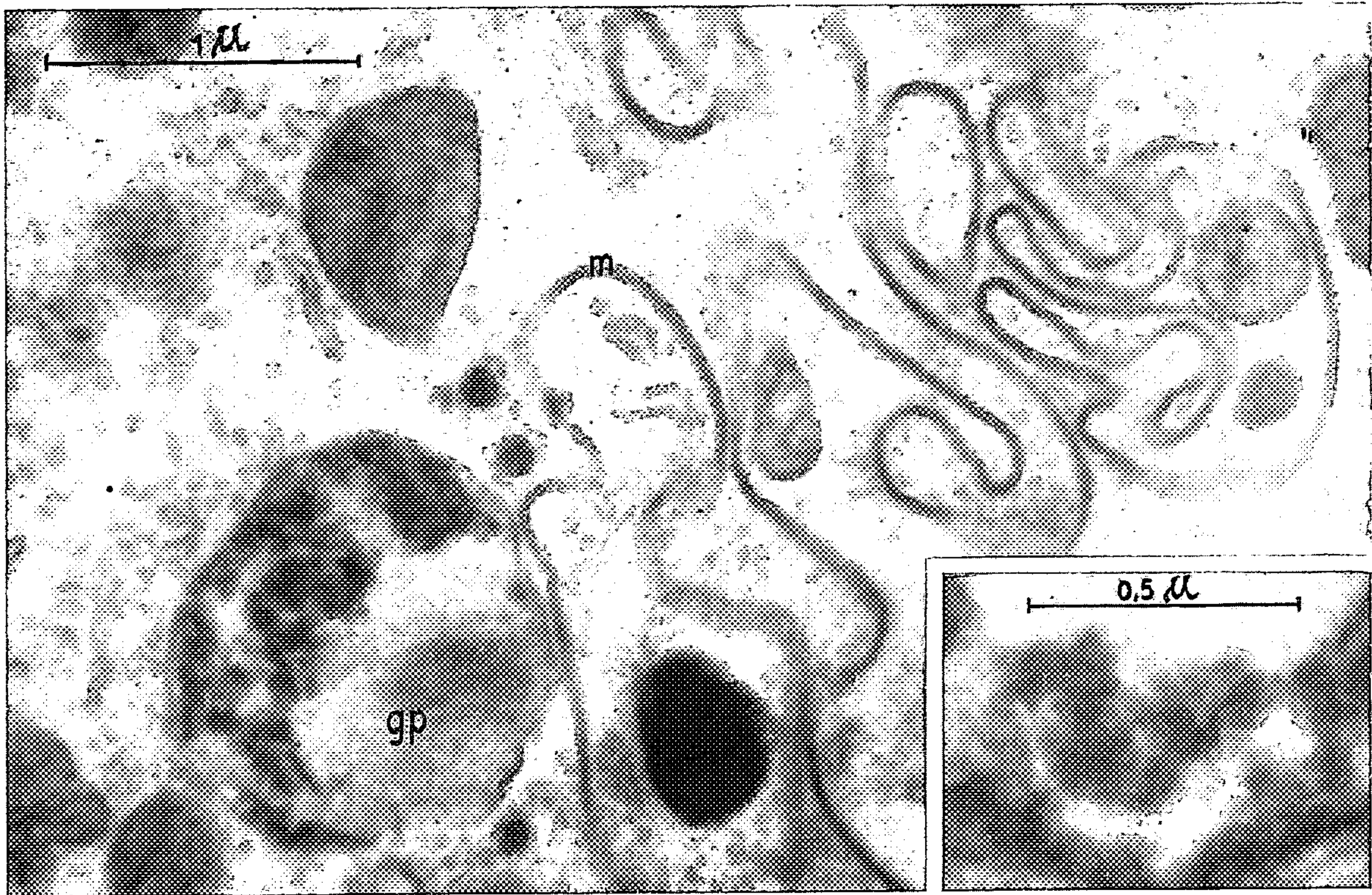


Fig. 7.

Fig. 8.

PLANCHE III.

Fig. 4. — Les crêtes mitochondriales se disloquent et disparaissent, tandis que des amas plus ou moins délimités se développent dans la substance fondamentale des globules *gp*. (G × 27 000.)

Fig. 5. — On ne trouve plus que quelques traces de crêtes dans les globules. (G × 36 000.)

PLANCHE IV.

Fig. 6. — Les globules définitifs tels qu'ils apparaissent le plus fréquemment dans les cellules. On ne distingue que de rares lames plus ou moins rattachées à la périphérie. (G × 15 000.)

Fig. 7. — Certains globules se chargent de protéines en macromolécules à arrangement régulier. Noter à droite les nombreuses circonvolutions de la membrane cellulaire *m* qui correspondent à un dispositif d'ancrage intercellulaire. (G × 36 000.)

Fig. 8. — Fort grossissement des amas protéiques avec leur arrangement régulier. (G × 63 000.)

Le premier stade de l'évolution est, en dehors de l'accroissement de taille déjà noté, une multiplication des crêtes. Celles-ci prennent un aspect inusité, ce sont de grandes lames étroitement accolées, alors que les mitochondries normales possèdent de courtes crêtes et de nombreux tubules (*fig.* 1 et 2).

Dans une phase ultérieure, on observe une prolifération de ces crêtes et une disposition aberrante suivant un phénomène comparable à celui constaté dans la pièce intermédiaire des spermatozoïdes [Grassé, Favard et Carasso ([3]), André ([4])]. Une prolifération simultanée des petits granules énigmatiques qu'on trouve dans toutes les mitochondries indique que ceux-ci subissent le même sort que les crêtes qui les portent (*fig.* 3).

De plus, une confluence de mitochondries est possible, comme l'indique Rhodin ([2]) chez les Vertébrés, mais l'existence normale de mitochondries ramifiées ne permet pas d'affirmer qu'un tel phénomène a lieu.

Les granules et les crêtes se dispersent dans la substance fondamentale qui devient alors plus dense. C'est à ce stade que le pigment semble apparaître. Les débris de crêtes s'observent encore longtemps, souvent groupés par paquets.

Le pigment n'apparaît cependant pas toujours; à la base des tubes, notamment, les globules sont incolores. Sa formation pose un problème car il présente un certain nombre de caractères qui l'apparente aux lipofuscines qui sont des produits d'oxydation des phospholipides : il est APS positif, donne une teinte bleue avec la technique de Schmorl et réduit le nitrate d'argent ammoniacal [Pearse ([5])]. Il ne se colore cependant pas au noir Soudan. Il est possible que ce pigment dérive des phospholipides libérés par la lyse des crêtes et oxydés. Les globules incolores ne contien-

draient que des produits peu oxydés, incolores, alors que dans certains globules l'oxydation serait plus poussée et donnerait des produits colorés.

D'autre part, dans la substance fondamentale apparaissent souvent des amas plus denses qui sont bien visibles au microscope optique. Ces amas sont constitués par une protéine indéterminée aux macromolécules groupées en arrangements réguliers, très semblables à ceux décrits dans certains ovocytes [Favard et Carasso (6)].

La phosphatase acide doit être présente dans ces globules malgré les réactions jusqu'à présent négatives [Martoja (7)], car comme l'a montré Novikoff (8) elle est présente dans les globules équivalents des Vertébrés.

Il semble donc que le phénomène fondamental soit la dégénérescence des mitochondries et que dans les globules ainsi formés aient lieu un certain nombre de phénomènes secondaires tels que l'accumulation de pigment ou de protéine.

(*) Séance du 2 novembre 1959.

(1) A. Berkaloff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2807.

(2) J. Rhodin, *Correlation of ultrastructural organization and function in normal and experimentally changed proximal convoluted tubule cells of the mouse kidney*, Aktiebolaget Godvil, Stockholm, 1954.

(3) P.-P. Grassé, P. Favard et N. Carasso, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 2e série, 18, 1956, p. 339-380.

(4) J. André, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1264.

(5) A. G. Everson Pearse, *Histochemistry theoretical and applied*, Churchill, London, 1954, p. 361-364.

(6) P. Favard et N. Carasso, *Arch. Anat. Micr. et de Morph. Exp.*, 47, no 2, 1958, p. 211-234.

(7) R. Martoja, *Act. Histochem.*, 6, no 8, 1959, p. 183-217.

(8) A. B. Novikoff, *J. Bioph. Bioch. Cyt.*, 6, no 1, 1959, p. 136.

(Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie du C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e;
Laboratoire de botanique de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de synthèse atomique du C. N. R. S., Ivry.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Déterminisme de l'organisation des formations olfactives chez le Triton,* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note de M. **Jacques Signoret**, présentée par M. Robert Courrier.

Divers types de réalisations olfactives sont mis en évidence. La différenciation normale de la paroi d'une vésicule olfactive exige la proximité du télencéphale, mais est indépendante des connexions nerveuses avec celui-ci. Au contraire, ces connexions déterminent la structure histologique du télencéphale. Le cartilage des capsules nasales est induit dans le mésenchyme par l'organe olfactif.

La mise en parabiose d'embryons de Pleurodèle préalablement soumis à l'action du LiCl permet d'élever les animaux traités durant toute la vie larvaire et même au-delà de la métamorphose (Gallien et Signoret, 1957) [1]. Nous pouvons étudier ainsi les effets de l'hypomorphose initiale sur l'organogenèse ultérieure, en particulier de la région céphalique. Nous rapportons ici les résultats relatifs au développement des formations olfactives.

Les manifestations les plus légères de l'hypomorphose se traduisent extérieurement par un rapprochement plus ou moins marqué des narines externes. La dissection révèle que les organes olfactifs proprement dits sont eux aussi rapprochés, mais d'autant moins qu'on les examine plus postérieurement, vers les choanes. Par ailleurs chaque organe est bien différencié, avec son vestibule, son sac principal, son sac accessoire. Le plus souvent de telles larves ne possèdent pas les deux hémisphères cérébraux qu'on trouve chez le témoin, mais une masse télencéphalique oblongue impaire. Il faut donc admettre que, dans la mesure où les placodes olfactives sont induites par l'extrémité antérieure de l'encéphale, il existe un champ inducteur unique dont l'intensité maximum se manifesterait dans le plan de symétrie et qui produit cependant deux vésicules symétriques. Les hypomorphoses un peu plus avancées montrent un organe olfactif médian, mais en partie dédoublé, avec une seule narine externe, un sac olfactif se bifurquant vers l'arrière et deux choanes internes. Dans un tel cas le télencéphale est toujours impair. Il est évident que le stimulus inducteur croît avec la proximité du cerveau antérieur. Le dédoublement de la structure induite traduit qu'il existe un seuil d'intensité de ce stimulus au-dessus duquel se réalisent deux organes symétriques et au-dessous duquel se constitue un organe impair médian.

Les larves plus gravement atteintes possèdent une seule vésicule olfactive impaire, et plus ou moins parfaitement différenciée comme nous le verrons plus loin. Enfin les hypomorphiques les plus atteints sont dépourvus de toute formation olfactive, alors même qu'ils possèdent un télencéphale de volume certes réduit, mais dont la nature ne peut être mise en doute. La disparition de l'organe olfactif n'étant pas liée à la disparition

d'une structure cérébrale déterminée, il existe donc un seuil du stimulus inducteur au-dessous duquel aucune formation olfactive ne se réalise.

Notons que dans les cas précédents on ne peut invoquer un déplacement de zones ectodermiques compétentes limitées, puisqu'il a été prouvé (Kawakami, 1936) (2) que l'ectoderme banal était uniformément compétent à former une vésicule olfactive en présence de télencéphale.

Un organe olfactif impair médian peut être relié au télencéphale par deux nerfs symétriques, ou par un nerf impair; on peut aussi observer parfois une vésicule olfactive absolument indépendante du système nerveux central dépourvue de tout nerf olfactif. Dans tous les cas la structure histologique de l'extrémité antérieure de la masse télencéphalique impaire correspond à la disposition des liaisons nerveuses. A deux nerfs olfactifs correspond toujours une répartition paire de la substance grise, réalisant deux bulbes olfactifs anatomiquement fusionnés, mais histologiquement distincts. Au contraire, un nerf impair est en relation avec une région médiane du télencéphale, représentant un bulbe olfactif médian. Enfin en l'absence de connexion nerveuse, on ne peut distinguer de différenciation antérieure assimilable aux structures de nature proprement olfactive. Ainsi la mise en place des éléments télencéphaliques antérieurs est en relation directe avec la pénétration des prolongements axoniques des neurones sensoriels dans le système nerveux central. Cette hypothèse s'accorde très bien avec ce qu'on sait de l'influence des récepteurs périphériques sur l'organisation du système nerveux central (Burr, 1924) (3).

Cher les larves ne possédant qu'une vésicule olfactive entièrement close, il arrive que la paroi de celle-ci soit constituée par un épithélium banal sans différenciation sensorielle. Une telle vésicule se trouve toujours éloignée du système nerveux central. Le mésoderme doit donc être tenu pour responsable d'une telle induction. Le fait que de semblables défauts de différenciation de l'organe olfactif n'aient jamais été observés sur les larves très jeunes étudiées jusqu'à présent montre que l'induction d'une vésicule olfactive par le mésoderme, d'une part, et le système nerveux central, d'autre part, sont initialement équivalentes. C'est plus tard que la présence du cerveau permet l'organisation harmonieuse et la différenciation définitive des structures. Ces derniers phénomènes sont indépendants des connexions nerveuses entre l'organe olfactif et le cerveau, puisque nous avons observé des cas de différenciation normale de la paroi avec poussée d'un faisceau nerveux en direction rostrale, se perdant dans le mésenchyme antérieur.

Un problème controversé est celui de la formation des cartilages constituant la capsule nasale. Nous avons observé que dans les cas de synophtalmie ou de cyclopie la confluence antérieure des yeux se faisait entre les trabécules, qui sont repoussés ventralement, et les formations olfactives, rejetées dorsalement. Au contact de ces dernières se développe une capsule

cartilagineuse qui moule exactement l'organe olfactif. Ces faits sont incompatibles avec l'éventuelle dépendance de ces cartilages des ébauches trabéculaires (Burr, 1916) (4). Ils confirment au contraire l'hypothèse de Schmalhausen (1939) (5) selon laquelle ces cartilages seraient directement induits dans le mésenchyme voisin par l'organe olfactif.

(1) L. Gallien et J. Signoret, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3175.
(2) I. Kawakami, *Bot. Zool.*, 6, 1936, p. 1841-1847 et 2006-2012.
(3) H. S. Burr, *J. Comp. Neurol.*, 37, 1924, p. 455-497.
(4) H. S. Burr, *J. Exp. Zool.*, 20, 1916, p. 27-57.
(5) O. I. Schmalhausen, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 23, 1939, p. 395-398.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'action inductrice du derme de l'embryon de Poulet sur l'épithélium chorionique en culture d'organe* in vitro. Note de M[lle] **Delfina Bonetti**, présentée par M. Robert Courrier.

L'épithélium chorionique extra-embryonnaire de l'embryon de poulet, associé à du derme, se transforme en un tissu ayant des caractères d'un épiderme tégumentaire.

De nombreuses recherches effectuées *in vivo* et *in vitro* étudient le mécanisme d'interactions inductrices entre les dérivés mésoblastiques et l'ectoderme au cours de l'organogénèse. En particulier, Sengel [1] a étudié la peau de l'embryon de poulet par la méthode des cultures d'organe de Wolff et Haffen [2]. Nous nous sommes demandé si l'on peut substituer à l'épiderme un autre tissu d'origine ectodermique.

Nous avions observé des modifications spécifiques du chorion dans le blastoderme de poulet sous l'action d'extraits embryonnaires *in vivo* [3] et *in vitro*. Nous nous sommes donc adressé au chorion.

Dans le présent travail, nous avons voulu préciser : *a.* quelles sont les potentialités du chorion jeune avant sa fusion avec l'allantoïde; *b.* si les capacités inductrices du derme sont limitées à l'épiderme ou capables de transformer aussi un autre ectoderme.

Nous avons associé *in vitro*, par la méthode des cultures d'organe de Wolff et Haffen (milieu St), le chorion avec divers autres tissus, notamment avec le derme d'embryon de poulet isolé de l'épiderme par l'action de la trypsine. Nous avons employé du derme d'embryons de 7 à 10 jours d'incubation pour la peau plumigène et de 10 à 13 jours pour la peau du tarse-métatarse productrice d'écailles. Les dimensions des explants sont de 2×5 mm.

Le chorion est prélevé sur des embryons de 4 à 6 jours; il est détaché mécaniquement de la paroi vitelline et disposé sur le derme avec son côté ectodermique orienté vers le haut. Nous avons en outre préparé des témoins de chorion isolé.

Dans ces conditions, les associations peuvent atteindre le 10e jour en bonnes conditions de vitalité. Les cultures de chorion isolé ont une durée de vie plus limitée. Nous avons procédé à des fixations échelonnées du 2e au 8e jour.

L'examen des résultats histologiques permet les observations suivantes :

1° Le chorion cultivé isolément donne lieu souvent à des formations vésiculeuses gonflées dont la paroi est très amincie. Dans les autres cas, on trouve généralement un épithélium comportant une ou deux rangées de cellules. La couche *inférieure* est discontinue et peu importante, tandis que la *supérieure* peut par endroit présenter des cellules prismatiques hautes. Le cytoplasme apparaît toutefois très vacuolisé déjà vers le 4e jour

ct rarement les cultures dépassent le 5e, 6e jour en bonnes conditions. Si parfois nous trouvons des portions d'épithélium pluristratifié, il est impossible de distinguer une véritable disposition en couches successives et surtout difficile de reconnaître distinctement une couche basale.

2° Le chorion associé à d'autres tissus, tels le poumon, le mésonéphros, le gésier, le cœur, la musculature squelettique, l'intestin, le foie et différentes parties du système nerveux, présente une survie plus longue et un meilleur développement, mais il ne donne jamais de formation épidermoïde.

3° Dans les associations avec le derme, quels que soient le stade et la provenance de ce tissu, nous observons, dès le 2e jour de culture, une rangée basale bien définie à cellules prismatiques, parfois très hautes. Elle est tout à fait comparable à la couche basale de l'épiderme normal. Elle atteint parfois une hauteur et un arrangement comparables à un vrai tissu en palissade. Nous n'observons pas de vraie membrane basale, mais la limite entre l'épithélium et le derme est très nette. Au-dessus de cette couche basale, qui est issue de l'assise inférieure du chorion, on peut voir une succession de couches plus ou moins nombreuses, selon la nature du derme et la durée de la culture. De toute façon, on passe des cellules basales très hautes à d'autres cellules qui s'aplatissent progressivement. Parfois l'aplatissement atteint aussi la couche superficielle, mais celle-ci garde d'abord ses caractères cytoplasmiques. Le plus souvent, après quelques jours de culture, ses cellules commencent à se vacuoliser, puis elles se gonflent et finissent par se détacher. Les couches sous-jacentes, au contraire, sont très aplaties, elles paraissent atteintes par la kératinisation et tendent à se desquammer.

4° Dans les associations de derme et de chorion, nous n'avons pu voir se former de bourgeons plumaires ou d'écailles. On peut observer la formation et le remaniement des ébauches dermiques primitives (décrites par Sengel), mais elles n'ont jamais évolué normalement en plumes ou en écailles.

Nous pouvons donc conclure de ces expériences :

1° que le derme est capable d'induire un épiderme à partir de l'épithélium chorionique. La couche basale est capable de réagir à cette induction, comme celle de l'épiderme. La couche superficielle ne s'adapte pas à cette situation, elle peut survivre, mais elle ne se transforme pas. C'est la couche basale qui donne les assises aplaties et kératinisées superficielles;

2° que « l'épiderme » induit, tout en présentant des réactions comparables à celles de l'épiderme normal, n'a pourtant pas toutes ses propriétés. Ce fait se manifeste par l'absence d'une vraie membrane basale et surtout par son incapacité de donner des bourgeons plumaires et des écailles.

(1) *Ann. Biol.*, 34, 1958, p. 29-52.
(2) *Texas Rep. Biol. Med.*, 1952.
(3) *Atti Accad. Ligure Scienze e Lettere*, 11, 1954.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

PHYSIOLOGIE. — *Rôle protecteur de l'acide ascorbique contre une polyhypovitaminose aiguë chez le Rat.* Note (*)de Mlle **Thérèse Terroine** [1], présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'acide ascorbique améliore préventivement et curativement l'évolution pondérale, l'appétit, l'aspect général et la réserve hépatique en thiamine de rats soumis à une polyhypovitaminose aiguë par réduction des 9/10e de la ration vitaminique normale.

Nous avons mis en évidence, dans des travaux antérieurs, une très active faculté vicariante de l'acide ascorbique à l'égard de carences en thiamine [2], en riboflavine [3], [4] ou en biotine [5]. Comme l'ont montré d'autres auteurs, l'acide ascorbique peut également remplacer, plus ou moins efficacement, diverses autres vitamines hydrosolubles ou liposolubles lorsque l'une ou l'autre d'entre elles fait défaut [6].

Il nous a paru intéressant de poursuivre l'étude des caractères du rôle vicariant de l'acide ascorbique en recherchant si ce facteur exerce encore un pouvoir protecteur lorsque l'animal est soumis, non plus comme précédemment à une carence déterminée, mais à une hypovitaminose importante et générale réalisée par réduction des 9/10e de la ration vitaminique normale. Dans ce but, trois lots de rats mâles albinos Wistar sont soumis, à partir de 40 g et durant 10 semaines, à l'un des régimes suivants donné *ad libitum* : régime témoin complet; régime hypovitaminé; régime hypovitaminé additionné de 4 % d'acide ascorbique. Un quatrième lot est constitué par une partie des animaux soumis au régime hypovitaminé auquel l'acide ascorbique n'est administré qu'à un stade avancé d'hypovitaminose, c'est-à-dire au bout de six semaines. Dans ce dernier cas, la supplémentation par l'acide ascorbique dure quatre semaines. L'administration précoce ou tardive d'acide ascorbique aux sujets en hypovitaminose permet d'étudier les deux aspects du pouvoir protecteur éventuel de l'acide ascorbique : faculté préventive et faculté curative de lutte contre l'hypovitaminose.

La composition du régime témoin exprimée (g %) est la suivante : caséine dévitaminée, 18; saccharose, 68; mélange salin, 4; graisse, 8; cellulose, 2; cystine, 100 mg. Les vitamines ajoutées par 100 g de régime sont : thiamine, riboflavine, pyridoxine, 600 μg; acide pantothénique, acide nicotinique, E, 3 mg; acide *p*-aminobenzoïque, 500 mg; acide folique, choline, 100 μg; B_{12}, 3 μg; biotine, 40 μg; inositol, 10 mg; A, 5 000 U. I.; D, 1000 U. I. Dans le régime hypovitaminé, le taux vitaminique est donc réduit au 10e des valeurs normales ci-dessus énumérées. La supplémentation en acide ascorbique se fait aux dépens du saccharose. De l'ensemble de nos résultats, il ressort que l'adjonction d'acide ascorbique au régime hypovitaminé a les conséquences suivantes :

1° Une amélioration immédiate et remarquable de l'évolution pondérale. Cette amélioration apparaît aussi bien lorsque l'acide ascorbique est administré à titre préventif ou curatif. Dans l'un et l'autre cas, cependant, l'adjonction d'acide ascorbique ne permet pas le rétablissement d'une croissance normale. Celle-ci demeure toujours très supérieure à celle du lot hypovitaminé recevant de l'acide ascorbique.

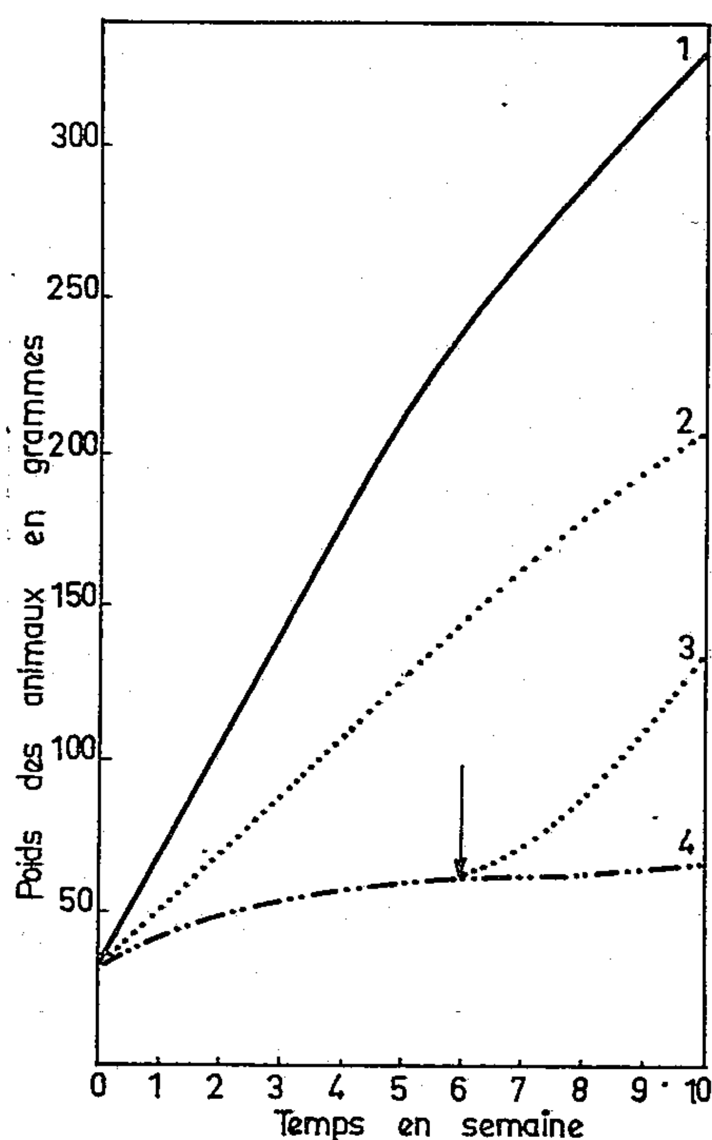


Fig. 1.

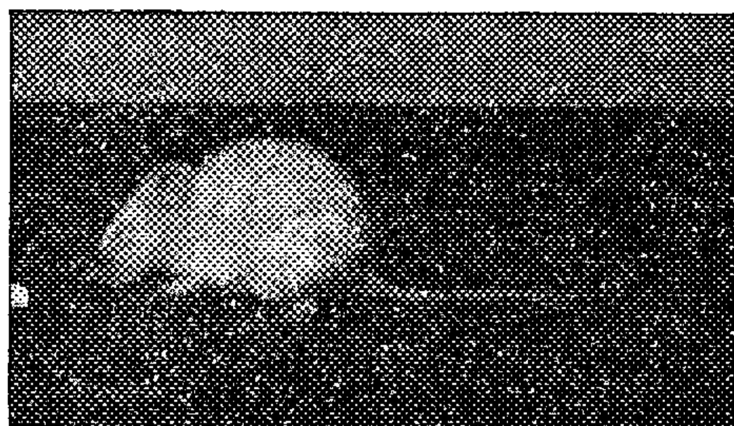


Fig. 2.

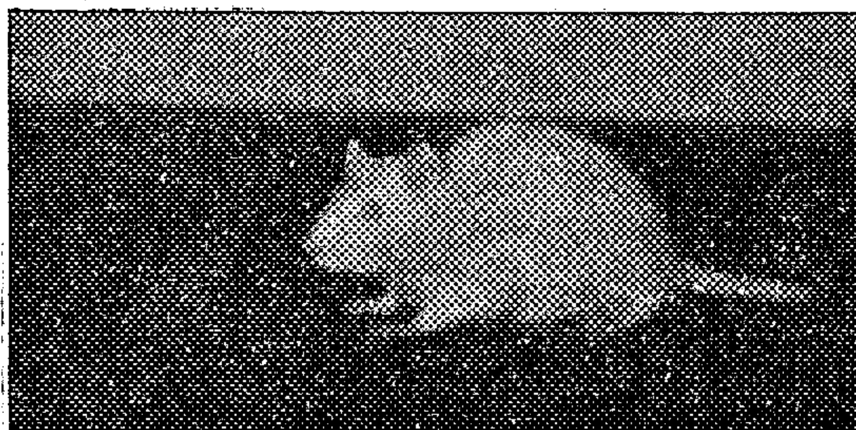


Fig. 3.

Fig. 1. — Évolution pondérale comparée de rats recevant : un régime normal, 1; un régime polyhypovitaminé, 4; le précédent régime supplémenté avec 4 % d'acide ascorbique dès le début, 2, ou après six semaines d'hypovitaminose, comme l'indique la flèche, 3.

Fig. 2 et 3. — Aspect comparé de rats recevant : un régime polyhypovitaminé (*fig.* 2); le précédent régime additionné d'acide ascorbique (*fig.* 3).

2° Un accroissement simultané d'appétit. L'ingestion quotidienne, qui tombe par animal à 4,36 g dans le lot hypovitaminé sans acide ascorbique, s'élève respectivement à 8,13 et à 7,8 g, selon que l'acide ascorbique est administré dès le début de l'hypovitaminose ou plus tardivement. Toutefois, les quantités ingérées, grâce à l'acide ascorbique, restent inférieures à la valeur normale qui est de 13,5 g. D'autre part, l'acide ascorbique rehausse à une valeur normale le coefficient d'utilisation de la ration, c'est-à-dire le rapport du gain de poids corporel aux quantités ingérées; abaissé à 0,11 chez le lot hypovitaminé sans acide ascorbique, ce coefficient s'élève, en effet, comme chez le lot témoin, à 0,31 quelle que soit la période où l'acide ascorbique est administré.

3° Le maintien d'un aspect général normal. Comme le montre la comparaison des figures 2 et 3, les sujets hypovitaminés non supplémentés en acide ascorbique, ont une apparence chétive, voûtée; leur pelage est terne et hérissé; ils présentent des incrustations abondantes de porphyrine au museau, aux oreilles et à l'arrière-train. Les animaux hypovitaminés, recevant de l'acide ascorbique, offrent, en revanche, un aspect tout à fait normal.

			Teneur en thiamine (*).		
Nature des Régimes...	Poids des sujets (g).	Poids du foie (g).	µg/g.	foie total (µg).	Foie total / Poids de l'animal × 100 (µg).
Régime témoin......	333 (315-382)	14,99 (14,44-16,99)	9,11 (7,92-9,82)	136,48 (114,36-153,27)	40,90 (35,82-44,8)
Régime hypovitaminé.	68 (69-75)	3,59 (3,20-4,70)	1,38 (1,16-1,63)	48,88 (39,07-54,57)	7,18 (5,66-7.28)
Régime hypovitaminé + 4 % acide ascorbique administré préventivement...	202 (159-270)	9,06 (7,47-12,27)	3,25 (1,87-4,23)	30,61 (12,25-50,07)	14,34 (7,70-18,55)
Régime hypovitaminé + 4 % acide ascorbique administré curativement......	151 (133-177)	6,89 (4,10-8,93)	3,75 (3,30-4,34)	26,14 (14,53-38,75)	14,90 (17,48-21,89)

(*) Toutes les valeurs sont rapportées au tissu frais,

4° La réalisation d'une épargne modérée en thiamine hépatique, comme en témoignent les chiffres ci-dessus.

Il convient de rappeler, à titre de comparaison que, lorsque l'acide ascorbique est administré au cours de la carence en thiamine exclusivement, il ne permet aucunement la réalisation d'une épargne appréciable de la vitamine B_1 (2). Les présents résultats permettent d'établir que, chez le Rat, l'acide ascorbique possède un pouvoir protecteur aussi actif à l'égard d'un état de polyhypovitaminose grave que vis-à-vis de carences vitaminiques individuelles.

(*) Séance du 2 novembre 1959.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle L. F. Buisson.

(2) T. Terroine, *Arch. Sc. Physiol.*, 11, 1957, p. 273-301.

(3) F. Charconnet-Harding et T. Terroine, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 866.

(4) T. Terroine, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 729.

(5) T. Terroine, *Arch. Sc. Physiol.*, 8, 1954, p. 61-90.

(6) T. Terroine, *Ann. Nut. Alim.*, 9, 1955, p. 361-405.

(Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE. — *Sur la reproduction des Homoptères Auchénorhynques.* Note (*) de M. **Pierre Maillet**, transmise par M. Raymond A. Poisson.

Dans plusieurs familles d'Homoptères Auchénorhynques, il y a formation de spermatodesmes dont les types sont divers, ce qui pose des problèmes d'ordre cytologique et phylogénétique.

Les auteurs ayant étudié la série des Homoptères Auchénorhynques, ne sont pas d'accord sur la valeur des unités systématiques du groupe. Tous reconnaissent cependant que la super-famille des Fulgoroïdea s'oppose à tous les autres Homoptères Auchénorhynques. Pour la commodité de l'exposé, nous grouperons donc avec Ribaut (1936) ([1]) le reste des Auchénorhynques dans la super-famille des Cicadoïdea, seule étudiée dans ces *Comptes rendus* ([2]).

Toutes les familles de ce groupe sont représentées en France, ce qui nous a permis de faire une étude d'ensemble. Le tableau suivant nous indique les sept familles représentées et les espèces que nous avons spécialement étudiées.

Membracidæ :
- *Gargara genistæ* Fabr.;
- *Ceresa bubalus* Fabr.;
- *Centrotus cornutus* L.

Cicadidæ :
- *Cicada orni* L.;
- *Lyristes plebejus* Scop.

Ledridæ :
- *Ledra aurita* L.

Ulopidæ :
- *Ulopa reticulata* Fabr.

Jassidæ :
- *Cicadella viridis* L. et nombreuses autres espèces.

Typhlocybidæ :
- *Eupteryx urticæ* F. et nombreuses autres espèces.

Cercopidæ :
- *Philænus spumarius* L. et espèces voisines;
- *Cercopis sanguinea* Geoffr. et espèces voisines;
- *Lepyronia coleoptrata* L.;
- *Aphrophora alni* Fall. et espèces voisines.

Sur ces familles, quatre (Cercopidæ, Ledridæ, Ulopidæ, Cicadidæ) présentent dans le processus de leur reproduction, une propriété remarquable. Des groupes de spermatozoïdes s'agglomèrent à la sortie des lobes testiculaires sur un bâtonnet central, formant ainsi ce que divers auteurs ont appelé des *spermatodesmes*. Ces spermatodesmes se rassemblent ensuite

dans chacune des vésicules séminales; lors de l'éjaculation ils sont transmis dans la spermathèque de la femelle. Cette formation n'est pas très courante en entomologie. H. Weber ([3]) signale une formation analogue chez un coléoptère : *Lorocera pilicornis*. Chez cette espèce, les spermatozoïdes mûrs restent adhérents entre eux par les têtes et se détachent par bloc plus ou moins nombreux. H. Eidmann ([4]) dans son traité de Zoologie emploie les termes de *Spermiozeugme* ou *spermiodesme* et signale ces formations chez *Lymantria monacha* (Lépid.); G. Gilson ([5]), chez *Locusta viridissima* (Orth.) et chez un Hyménoptère Ichneumonidæ. La littérature signale cependant que le groupement des spermatozoïdes en spermatodesmes s'effectue aussi quelquefois à l'intérieur des spermatophores. B. Th. Boldyrev ([6]), J. Regen ([7]) ont signalé en particulier ce fait en étudiant la structure complexe des spermatophores des Tettigoniides. Des formations semblables ont, en outre, déjà été signalées chez certains Vers.

Chez les Homoptères, un travail de Robertson et Gibbs (1937) ([8]) a signalé pour la première fois, la formation de ces spermatodesmes chez le banal *Philænus spumarius* (Cercopidæ). Nous complétons cette découverte en l'étendant non seulement à tous les *Cercopidæ* que nous avons étudiés (*Philænus spumarius*, *Lepyronia coleoptrata*, *Cercopis sanguinea* et voisins, *Aphrophora alni* et voisins), mais encore à la famille des Cicadidæ ou Cigales, avec *Cicada orni* et *Lyristes plebejus*, à la famille des Ledridæ, représentée en France par *Ledra aurita*, et à la famille des Ulopidæ avec l'espèce *Ulopa reticulata*, soit donc quatre familles sur sept du groupe des Cicadoidea. Membracidæ, Jassidæ et Typhlocybidæ ne présentent pas cette formation. Les spermatozoïdes restent libres et sont éjaculés directement dans la spermathèque de la femelle.

Ces spermatodesmes d'Homoptères sont de deux types :

Le type I, décrit par Robertson sur *Philænus spumarius* et qu'on retrouve à quelques détails près chez les autres Cercopidæ et le type II dans les familles des Cicadidæ, Ulopidæ et Ledridæ. Dans le premier type chaque spermatodesme est formé d'un bâtonnet central [la longueur est variable (43 à 520 μ) et l'épaisseur 10 à 15 μ chez *Lepyronia coleoptrata*], arrondi à l'extrémité antérieure, effilé à l'extrémité postérieure, sur les 2/3 duquel de nombreux spermatozoïdes sont placés plus ou moins tangentiellement, vraisemblablement piqués par leur acrosome. Le bâtonnet est sécrété à la sortie des lobes testiculaires, suivant un processus que nous décrirons ultérieurement. Une dilacération d'une vésicule séminale dans du liquide physiologique libère ainsi ces multiples spermatodesmes qui sont animés de mouvements propres grâce au battement des flagelles des spermatozoïdes, et se déplacent dans le milieu à la manière de protozoaires ciliés.

Un deuxième type assez différent, groupe les Cicadidæ, Ledridæ et Ulopidæ. Dans ces familles, les spermatodesmes sont formés de fils beaucoup plus minces (5 à 6 μ) mais surtout extrêmement circonvolutionnés.

L'aspect des coupes ou des dilacérations ne permet pas de juger de la longueur de chacun de ces spermatodesmes élémentaires. Même à faible grossissement on n'aperçoit ni la tête ni la queue des éléments comme on les voit dans les spermatodesmes de CERCOPIDÆ.

La formation, le devenir des spermatodesmes d'Homoptères soulèvent de nombreux problèmes que nous nous efforçons de résoudre.

Nous pouvons déjà indiquer cependant que les spermatodesmes sont émis directement dans la spermathèque de la femelle lors de l'accouplement : les spermatozoïdes quittent alors le bâtonnet axial et émigrent dans le vagin, suivant en cela la loi générale chez les Homoptères Auchénorhynques où la spermathèque ne semble jouer qu'un rôle transitoire. Après l'accouplement en effet, chez tous les Homoptères Auchénorhynques que nous avons étudiés, la spermathèque se vide de ses spermatozoïdes et se remplit d'une sécrétion. Les spermatozoïdes fécondants se logent dans des cryptes du vagin où s'effectue la fécondation des ovules mûrs lors de leur passage.

Enfin, il n'est pas inutile de souligner l'intérêt phylogénétique de la présence de spermatodesmes dans quelques familles seulement d'Homoptères Auchénorhynques.

Nous comptons revenir ultérieurement sur cette question.

(*) Séance du 2 novembre 1959.

(1) *Faune de France*, 31.

(2) Nous pouvons simplement signaler que nous avons constaté l'absence de spermatodesmes chez *Issus coleoptratus* (ISSIDÆ) et chez un DELPHACIDÆ du genre *Liburnia*. Mais les Fulgorides comprennent près de 20 familles pour la plupart exotiques et il nous semble donc prématuré de conclure à l'absence du spermatodesme dans ce groupe.

(3) *Lehrbuch der Entomologie*, 1933.

(4) *Lehrbuch der Entomologie*, 1941.

(5) *La cellule*, 1-2, 1885.

(6) *Hor. Soc. ent. Ross.*, 4-1, 1915.

(7) *Sitzungsberichte*, 133, 1924.

(8) *J. Trop. Med. Hyg.*, 40, 1937.

(*Laboratoire de Biologie animale, P. C. B., Faculté des Sciences, Rennes.*)

BIOLOGIE. — *Sur le cycle de développement de* Xestophanes potentillæ *Retz.* (*Hyménoptères, Cynipidæ*). Note (*) de M. **Roger Folliot**, transmise par M. Raymond-A. Poisson.

Il est mis en évidence chez ce Cynipide, un cycle comportant deux générations sexuées annuelles.

Du point de vue du cycle de développement, les Cynipides gallicoles se rangent en deux grands groupes principaux :

1° Le groupe des Aulacinés (genres *Aulax*, *Aulacidea*, etc.) dont le cycle de développement montre une génération bisexuée annuelle, apparaissant au printemps ou en été.

2° Le groupe des Cynipinés s. s. (genres *Cynips*, *Andricus* etc.,) dont le cycle de développement montre deux générations annuelles : une génération bisexuée alterne avec une génération de femelles, dites « agames », à parthénogénèse obligatoire. Chaque génération fonde des galles. La génération bisexuée est issue des galles de printemps ou d'été, la génération agame est issue des galles d'hiver. Ce type de cycle de développement est appelé « hétérogonique ».

Le premier groupe est considéré comme « primitif » et le second hétérogonique, comme « évolué » et dérivant du premier. Cependant on en est réduit à des hypothèses pour expliquer l'origine de l'hétérogonie. Adler (1881) (¹) le premier, suggère que les deux générations annuelles de Cynipides étaient initialement identiques, et, à son avis, toutes deux parthénogénétiques. Mais Vandel (1931) (²), considérant la présence d'un réceptacle séminal chez les femelles parthénogénétiques et l'existence de quelques mâles dans la génération « agame » de certains Cynipides, admet que les deux générations annuelles devaient être, à l'origine, bisexuées.

L'observation du développement d'une espèce du groupe « primitif », *Xestophanes potentillæ* Retz., dans la région de La Rochelle nous a fourni quelques informations sur ce problème.

Le cycle de développement de Xestophanes potentillæ *Retz.* — Cette espèce est connue comme fondant des galles sur les pétioles ou stolons de *Potentilla reptans* (L.), les adultes en sortant et se reproduisant en mai-juin (Dalla Torre et Kieffer, 1910) (³); Niblett, 1933 (⁴); Docters van Leeuwen, 1946 (⁵); Ionescu, 1957 (⁶).

Nous avons constaté, dans la région rochelaise, la présence de deux types de galles sur *Potentilla reptans* : des galles du type ordinairement décrit sur pétiole ou stolon d'une part, et des galles au collet de la plante,

sur la racine. Ces différentes galles, observées au long de l'année, donnent les renseignements suivants :

		J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
Galles de Collet		Larves agées							Larves jeunes				
						Nymphes							
						Sortie des Adultes							
Galles de Petiole ou Stolon		Larves agées					Larves jeunes	Larves agées		Larves jeunes ?			
					Nymphes				Nymphes				
						Sortie des Adultes			Sortie des Adultes				

Alors qu'il ne se forme qu'une génération annuelle de galles au collet, il y a donc deux générations annuelles de galles épigées : une génération d'hiver, d'où les adultes sortent principalement en mai, et une génération d'été d'où les adultes sortent principalement en septembre. Ces deux générations d'adultes sont bisexuées comme dans le cas des adultes issus de galles de collet, avec une légère prédominance de ♀ (60 %).

Nous avons pu expérimentalement obtenir, sur des Potentilles absolument indemnes, la ponte d'adultes en mai, suivie de la formation de galles sur pétiole, et de la sortie en septembre des adultes. L'apparition des galles d'été ne résulte donc pas du développement tardif d'œufs déposés au printemps de l'année précédente.

Nos premières observations, nous amènent à penser que le cycle des insectes issus des galles de collet d'une part et celui des insectes issus des galles épigées d'autre part se déroulent indépendamment l'un de l'autre, caractérisant peut-être deux races physiologiques adaptées à la ponte sur des organes différents de la plante.

Conclusion. — L'espèce *Xestophanes potentillæ* Retz. subit à La Rochelle, un cycle de développement banal (une génération bisexuée annuelle), lorsque les galles sont formées au collet de la plante. Mais elle montre, lorsque les galles sont formées sur pétiole ou stolon, un cycle de développement différent, caractérisé par la succession de deux générations sexuées. Ce cycle a l'intérêt théorique d'être intermédiaire entre le cycle

banal « primitif » à une seule génération bisexuée annuelle, et le cycle hétérogonique. Il montre que dans la souche des Cynipides gallicoles « primitifs » existe réellement un cycle à deux générations sexuées du type supposé avoir existé à l'origine des Cynipides « évolués ».

(*) Séance du 2 novembre 1959.
(1) *Z. wiss. zool.*, 35, 1881.
(2) *La Parthénogenèse*, Doin, Paris, 1931.
(3) *Cynipidæ*, Berlin, 1916.
(4) *Entom. Lond.*, 66, 1938.
(5) *Gallenboek*, Amsterdam, 1946.
(6) *Fauna Republicii Populare Romine, Insecta*, 9, fasc. II, *Cynipinæ*, Bucarest, 1957.

(*Laboratoire de Biologie animale, P. C. B., Faculté des Sciences, Rennes.*)

RADIOLOGIE. — *Dosimétrie par film du rayonnement* γ, *à l'aide d'un dispositif d'étalonnage protégé.* Note (*) de Mme **Valerija Paić**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans l'intention de réduire au possible l'exposition de l'opérateur au rayonnement γ, lors de l'étalonnage des films, un dispositif protégé est décrit. La courbe d'étalonnage obtenue pour la partie du film couvert par un filtre de 1 mm de cadmium ou d'étain est utilisable sans facteur de correction, avec une erreur inférieure à 10 %.

Lors de l'étalonnage des films servant à la dosimétrie des rayons γ des films personnels, l'opérateur est généralement exposé au rayonnement γ direct d'une source. Nous avons cru utile de construire un dispositif qui ne nécessite pas la manipulation répétée de la source de radium. L'irradiation de l'opérateur est ainsi réduite au minimum et la source, une fois mise en place, peut rester dans le laboratoire, sans gêner d'autres travaux.

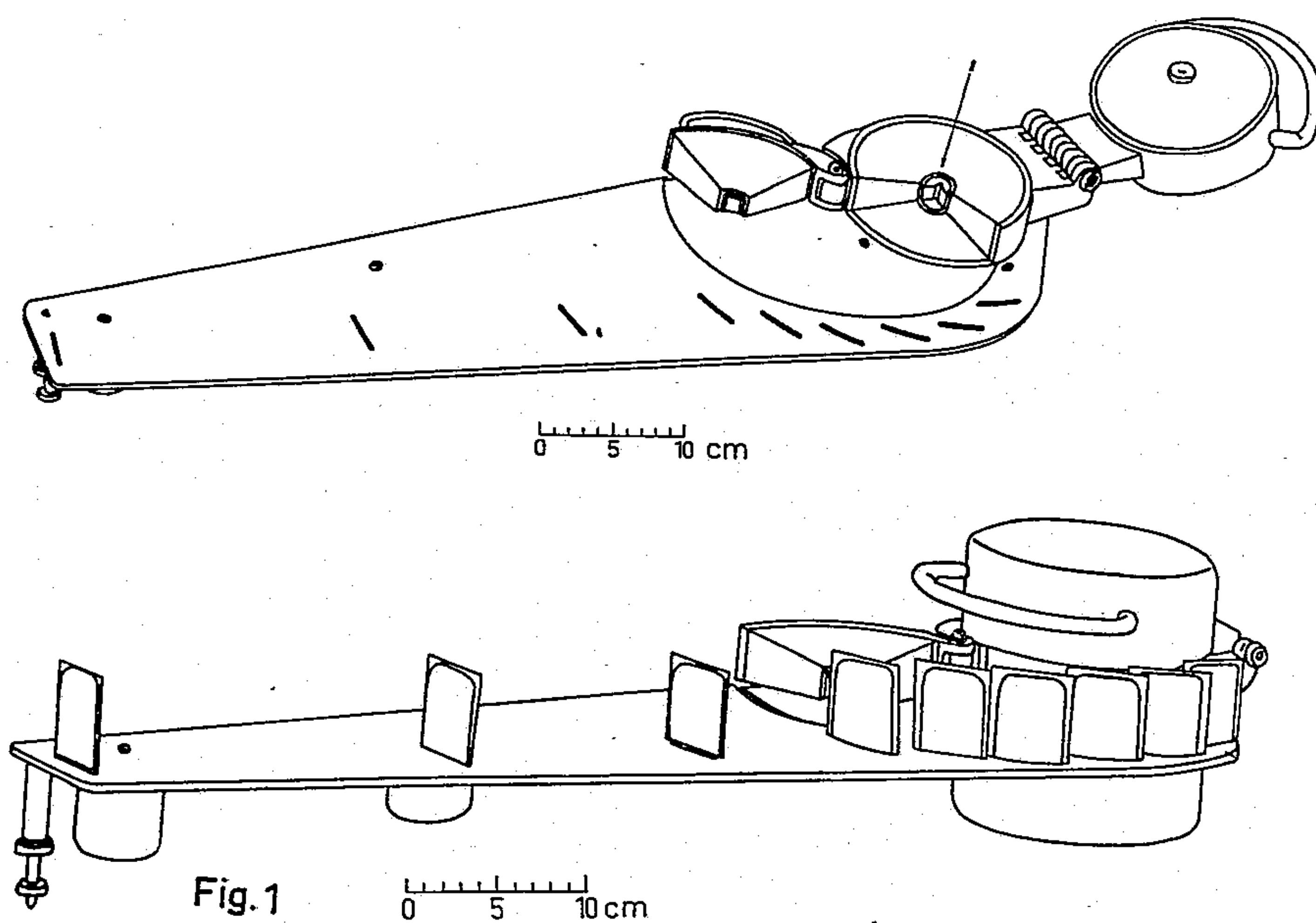


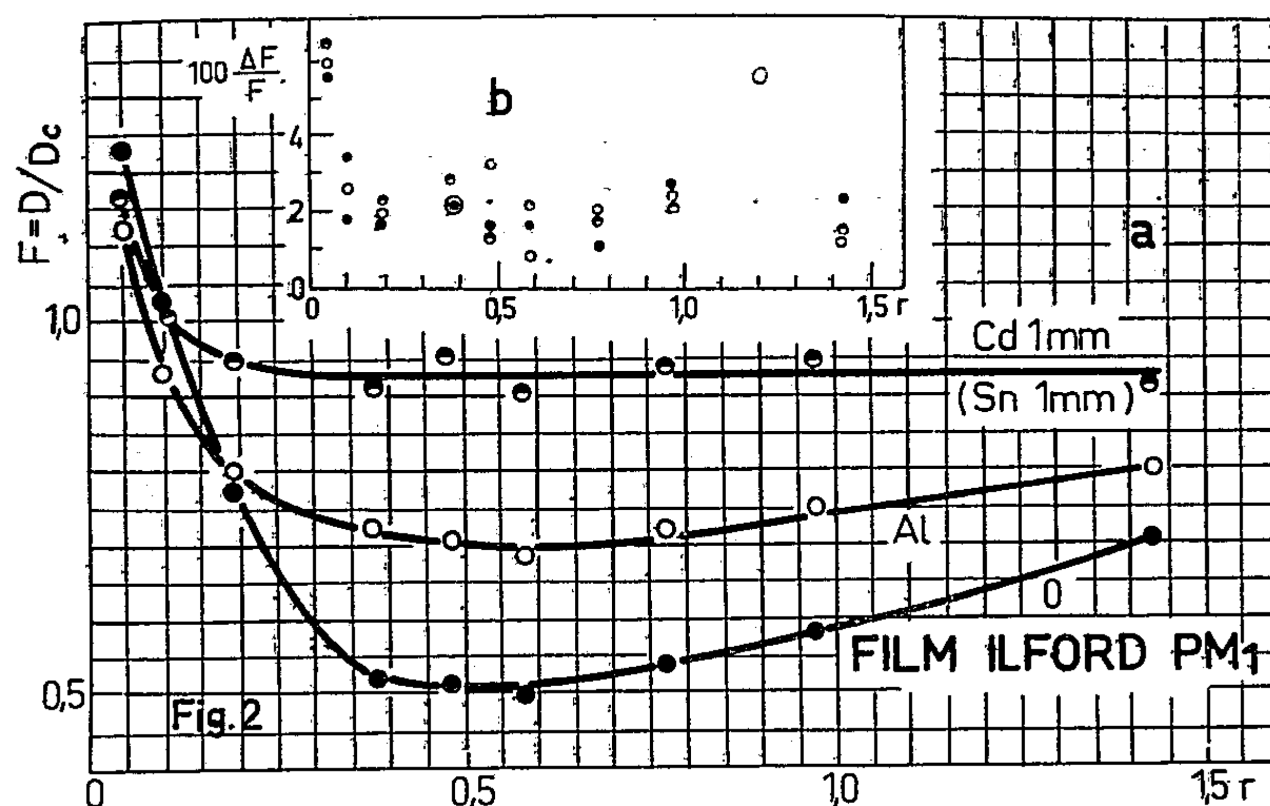
Fig. 1

Nous y sommes arrivés, en plaçant la source de radium (19,91 mC) au centre d'un château de plomb (épaisseur minimum de plomb : 6 cm; enveloppe de fer : 0,5 cm), dans lequel est ménagé un collimateur qui permet l'irradiation de neuf films, placés à des distances connues de la source (*fig.* 1). Lorsque l'irradiation est terminée le collimateur peut être obturé. Le rayonnement qui sort alors du dispositif, à l'endroit le moins favorable, devant l'obturateur fermé, possède l'intensité permise de 7.5 mr/h à 24 cm de la surface de l'obturateur. Lorsque l'obturateur est ouvert, dans le faisceau direct, l'intensité permise est atteinte à 135 cm de la

source. Derrière le plomb, l'intensité permise est atteinte à la même distance que celle lorsque l'obturateur est fermé.

Le plomb, formant le collimateur et la protection, est source de rayonnement diffusé Compton, riche en rayons γ de moindre énergie que le rayonnement primaire du radium.

Par conséquence la réponse de l'émulsion photographique n'est pas celle du rayonnement primaire du radium. La courbe d'étalonnage, à savoir la densité du film en fonction de la dose, obtenue à l'aide du dispositif protégé, n'est pas, en général, utilisable immédiatement. Il faut donc, une fois pour toutes, pour l'émulsion photographique utilisée, comparer à doses



égales, la densité D obtenue à l'aide du faisceau non collimaté et la densité D_c, obtenue à l'aide du faisceau collimaté de la même source. Les expériences ont montré que le rapport des densités optiques des films $F = D/D_c$, est constant pour une dose donnée.

La figure 2 *a* donne le rapport F en fonction de la dose et en fonction des différents filtres. Chaque point représente la moyenne de cinq expériences faites dans des conditions aussi identiques que possible. Les erreurs moyennes relatives des valeurs F sont données dans la figure 2 *b*. Ayant trouvé lors de l'étalonnage à l'aide du dispositif décrit une densité D_c pour une dose donnée, la densité D qu'on obtiendrait avec la source libre est FD_c, les rapports F étant lus sur la courbe de la figure 2 *a*. Ces valeurs permettent de construire la courbe d'étalonnage.

Les rapports F sont-ils applicables, lorsque les conditions d'expérience ne sont plus tout à fait identiques, les films provenant de différentes livraisons étant traités à différents moments ? Pour s'en assurer nous avons établi dans sept expériences indépendantes, la courbe d'étalonnage à l'aide de la source libre (*fig.* 3 *a*, points sans trait) et à l'aide de notre dispositif (*fig.* 3 *a*, points avec trait). Dans ce dernier cas, les facteurs de la figure 2 *a*

ont été appliqués. La figure 3 *b* montre que l'erreur relative d'une détermination ainsi effectuée varie, dans le domaine des doses intéressantes entre 3 et 8 %. L'erreur maximale de 18 % n'apparaît que pour la dose de 0,05 r et n'est donc pas significative. Le résultat donné ici est le plus défavorable des sept expériences (0,98 r; D = 1,54). En fait, la densité des films Ilford PM 1 pour la même dose, s'écarte le plus des densités des films ayant servi à l'établissement des facteurs F (0,98 r; D = 1,37).

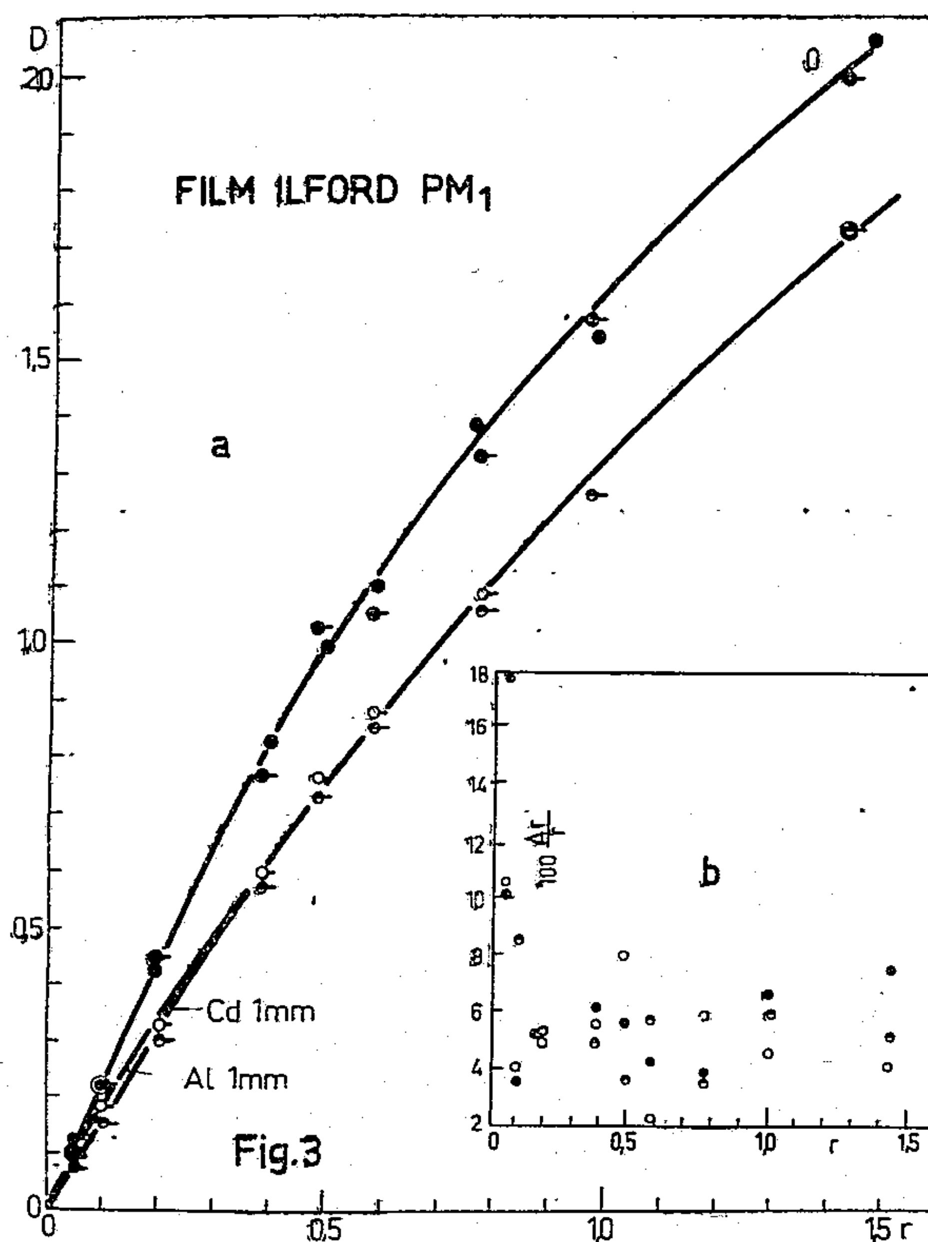


Fig. 3

Remarquons que la densité optique des films, couvert de 1 mm de cadmium ou d'étain, exposés dans le dispositif décrit ne diffère pas sensiblement dans l'intervalle intéressant des doses, du noircissement des films irradiés par la source libre, le défaut apparent des doses étant inférieur à 10 %.

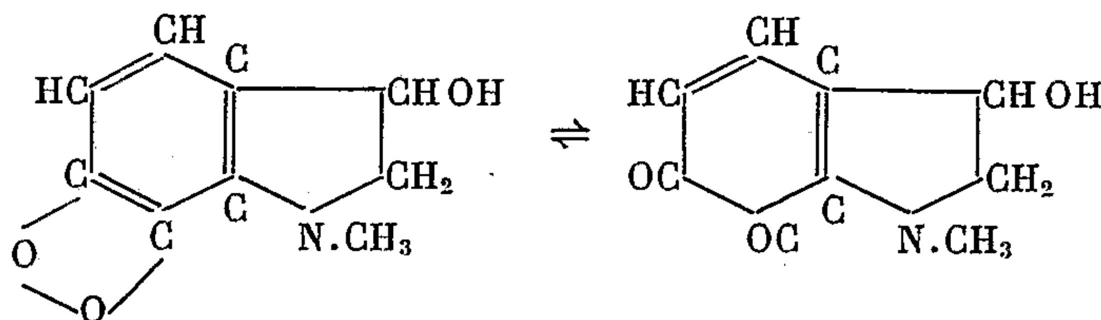
De ce fait on peut étalonner les films sous cadmium ou étain à l'aide du dispositif décrit, en prenant F = 1, c'est-à-dire en opérant comme si l'étalonnage eût été fait à l'aide de la source libre.

(*) Séance du 2 novembre 1959.

(*Institut de Physique de l'Université et Institut « Ruder Bošković », Zagreb.*)

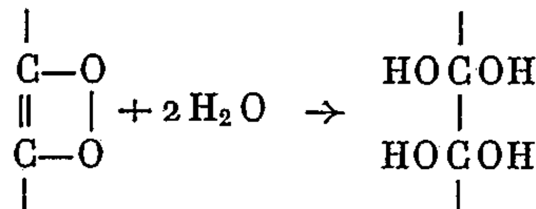
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la constitution chimique des mélanines.* Note (*) de M. **Maurice Rangier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Dans un précédent travail, j'ai décrit l'existence d'un peroxyde instable au cours de la mélanogénèse, propriété générale des orthoquinones [1]. Le présent travail a été fait sur l'adrénochrome, préparé par la méthode de Buchnea [2]. En solution aqueuse, on peut représenter l'équilibre entre la forme jaune peroxydique et la forme rouge quinonique de la façon suivante :

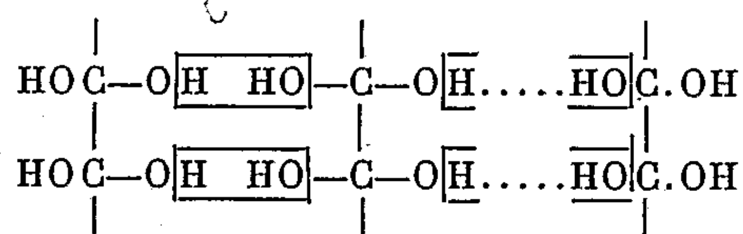


Les mélanines ont été préparées en partant de solutions aqueuses d'adrénochrome à différents pH, par précipitation spontanée à l'air et purifiées par des lavages à l'eau chlorhydrique. Au cours de la mélanogénèse, la solution vire au jaune avant l'apparition des flocons noirs et elle est d'autant plus rapide que le pH est plus acide et la température plus élevée. A pH 6 la mélanisation est lente, c'est un phénomène de surface; on voit apparaître des pellicules irisées et il y a consommation d'oxygène.

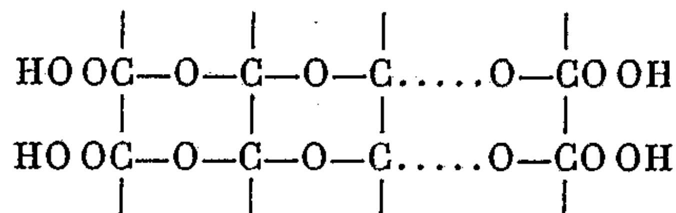
On peut donc admettre, dans un premier temps, l'hydratation du peroxyde d'après l'équation



et les fluorescences instables observées à la lumière de Wood, différentes de celle du leucoadrénochrome [3], d'abord jaunes, puis vertes, puis bleues, seraient dues aux oxhydriles libres. Puis par élimination d'eau, on obtiendrait des chaînes de condensation analogues aux silicones d'après le schéma



Enfin, sous l'influence de l'oxygène de l'air, les oxhydriles terminaux se transformeraient en carboxyles. On aurait ainsi les chaînes éther-oxydes suivantes :



Le corps noir peut encore s'anhydriser au cours de la dessiccation, pour donner des anhydrides d'acides avec les carboxyles terminaux. Par action de l'ammoniaque à chaud, on aurait après solubilisation une amide et un sel d'ammonium et le dosage de l'ammoniac salifié par entraînement à la vapeur d'eau en milieu alcalin, doit donner la moitié de la quantité théorique, avec un léger excès d'hydrolyse.

Voici les résultats obtenus, comparés aux nombres théoriques d'une mélanine à huit noyaux d'adrénochrome, avec anhydrisation des carboxyles terminaux :

	Trouvé.	Théorie.
C %	58,07	57,75
H %	4,87	4,81
N_{total} %	7,3	7,4
$N_{ammoniacal}$ %	1,8-2	1,7
Oxygène consommé à l'appareil de Warburg à 20° (volume constant, en μl)	83,5	80,5

D'autre part, j'ai préparé une mélanine de cheveux par ébullitions sodiques prolongées, pour la libérer des kératines, précipitations chlorhydriques et lavages aux solvants des lipides. J'ai aussi préparé une mélanine tumorale par un procédé identique.

Les produits ont été étudiés par la spectrographie infrarouge et les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant, les fréquences étant exprimées en cm^{-1} (4).

Mélanines.	Adrénochrome.	Cheveux.	Tumeur.
CO	–	–	1 206
COC	–	1 615	1 625
COO	1 457	–	1 459
COOH	1 250	–	–
CN	–	1 897	1 920
N_{total} %	7,3	7,3	6,2

Il faut tenir compte des phénomènes d' « over lapping », c'est-à-dire de recoupage des bandes les unes sur les autres, pouvant entraîner leur disparition.

L'azote total étant de 7,3 %, les mélanines naturelles auraient donc une origine adrénalinique; si en effet elles dérivaient de la dopa, ce nombre serait beaucoup plus élevé.

En milieu alcalin les phénomènes d'oxydation de l'adrénochrome sont beaucoup plus intenses qu'en milieu acide et, suivant les conditions expérimentales, on obtient des corps jaunes, violets, bruns, correspondant à des chaînes à deux, quatre, six ou huit noyaux, associés à des produits de destruction de constitution indéterminée.

(*) Séance du 2 novembre 1959.
(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2652.
(2) *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1276.
(3) *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 246.
(4) Les déterminations infrarouges ont été faites par M. Wegmann.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Existence de l'acide* N-*succinyl-l-glutamique chez* Bacillus megaterium *en voie de sporulation*. Note de M. **Jean-Paul Aubert**, Mlle **Jacqueline Millet**, Mme **Élisabeth Pineau** et M. **Gérard Milhaud**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons identifié l'acide N-succinyl-l-glutamique dans les cellules de *Bacillus megaterium* en voie de sporulation et décrit l'isolement, la cristallisation, la synthèse et l'évolution en fonction du temps de ce composé dans les bactéries.

Le seul composé chimique de constitution parfaitement connue, qui différencie la spore de la cellule bactérienne, est l'acide dipicolinique [1]. Nous nous sommes demandé si, pendant la phase de sporulation, c'est-à-dire les quelques heures nécessaires à la formation des spores à partir des cellules bactériennes, d'autres composés caractéristiques ne sont pas décelables. Le résultat de ces recherches fait l'objet de la présente Note.

Techniques. — Les conditions de culture en milieu synthétique sont décrites d'autre part [2]. Le principe de l'expérimentation initiale est fondé sur l'étude de l'évolution, en fonction du temps, des composés cellulaires extractibles à l'alcool à 80 et à 20 % bouillant. Les bactéries sont cultivées en présence de glucose uniformément marqué au ^{14}C, les différents extraits sont analysés par chromatographie sur papier dans le système de solvants : phénol saturé d'eau, acide propionique-N butanol-eau (1-2-1,4 en volume) et radioautographie.

Résultats. — 1. *Analyse chromatographique sur papier de l'extrait alcoolique.* — Le milieu, contenant 780 μg (32 μC) de glucose par millilitre, est ensemencé avec 160 μg de bactéries par millilitre; le taux de croissance est d'environ 0,8 division par heure. Les analyses sont poursuivies pendant 14 h, c'est-à-dire presque jusqu'à la libération des spores.

Pendant la phase de croissance, qui dure 3 h, l'extrait alcoolique contient différents aminoacides, principalement l'acide glutamique, des oses phosphorylés, des nucléotides et des lipides. Par la suite, ces différents composés subissent des variations quantitatives, mais la modification la plus évidente est l'apparition dès l'épuisement du glucose d'un corps inconnu (composé X), dont les R_f sont : 0,20 à 0,60 dans le phénol-eau et 0,54 dans le mélange propionique-acide butanol-eau.

2. *Analyse du composé X radioactif.* — Ce composé se comporte vis-à-vis de différentes résines comme un acide. Dans HCl 1N à 100° il s'hydrolyse assez lentement. Après 2 h, il reste encore 10 % du composé initial et trois autres composés sont apparus, dont les R_f sont : (A) 0,48-0,33, (B) 0,79-0,67, (C) 0,91-0,66. La radioactivité des trois composés augmente régulièrement pendant la première heure; par la suite, le composé (C) s'hydrolyse lui-même en (A) et (B). Après 24 h, l'hydrolyse est presque

totale. Le composé (A) a été identifié par cochromatographie à l'acide glutamique, le composé (B) par cochromatographie directe et cocristallisation des sels de benzylthiouronium à l'acide succinique. Le composé (C) donne par hydrolyse uniquement de l'acide glutamique et de l'acide succinique.

La radioactivité des composés (A) et (B) formés au cours de l'hydrolyse montre, qu'à tout moment, le rapport moléculaire acide glutamique/acide succinique est de 1. Ce rapport est le même dans le composé (C).

3. *Isolement et cristallisation du composé X.* — Le principe de la préparation est le suivant : extraction à l'alcool à 80° bouillant des bactéries centrifugées 1 h après la fin de la phase de croissance (12 g poids sec, 50 ml d'alcool par gramme de bactéries), concentration de l'extrait, passage sur Amberlite IR 120 sous forme acide, concentration de l'éluat, centrifugation à haute vitesse, adsorption du surnageant additionné de composé X radioactif sur Amberlite IR 4 B équilibrée dans CH_3COOH 0,5 N, chromatographie dans HCOOH 1 N, concentration à sec des fractions radioactives (résidu 88 mg), épuisement du résidu par l'alcool anhydre, évaporation de l'alcool, épuisement du nouveau résidu par l'acétone, évaporation de l'acétone, cristallisation de l'huile résiduelle dans un mélange benzène-éther au froid, rendement 50 mg.

4. *Propriétés du composé X cristallisé.* — Composé hygroscopique, très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène. Point de fusion au bloc Kofler : 62-64°. $[\alpha]_D^{20}$ — 11° 35′ (c = 1,07 % dans l'eau). Analyse élémentaire : C = 41,00 %, H = 5,96 %, N = 5,25 %. Acide glutamique libre après hydrolyse ClH 6 N à 100° pendant 16 h : 51,0 %. Dosage des groupes acides en présence de phénolphtaléine : 3,1 groupes acides par molécule d'acide glutamique. Pas de libération d'ammoniaque après hydrolyse chlorhydrique, pas de groupe aminé libre.

5. *Synthèse de l'acide* N-*succinyl-l-glutamique* (*ASG*). — On dissout à chaud 4 g de glutamate d'éthyle ClH, préparé selon ([3]) à partir de l'acide l (+)-glutamique, dans 50 ml de benzène anhydre, on ajoute 2,8 g de chlorure d'hémisuccinate d'éthyle préparé selon ([4]) à partir du monosuccinate d'éthyle ([5]). On chauffe à reflux à l'ébullition pendant 5 h, évapore le benzène et lave le résidu avec deux fois 5 ml d'eau. On ajoute 50 ml de NaOH 1 N et agite la suspension à 30° pendant 2 h. On passe la solution sur Amberlite IR 120 acide et concentre sous vide l'éluat. On obtient un résidu huileux, qui cristallise spontanément dans un dessiccateur; ce produit est recristallisé comme décrit au paragraphe 3, rendement 3 g.

6. *Propriétés de l'ASG.* — Point de fusion au bloc Kofler : 59-61°. $[\alpha]_D^{20}$ — 13°20′ (c = 3,7 % dans l'eau), pas de modification dans ClH 1N. L'acide glutamique isolé de ce produit après hydrolyse chlorhydrique a un $[\alpha]_D^{20}$ + 32°30′ (c = 2 % dans HCl 1N), il n'y a donc pas de racémi-

sation au cours de la synthèse. Analyse élémentaire : C = 41,50 %, H = 5,72 %, N = 5,31 %. Acide glutamique libre après hydrolyse ClH 6N à 100° pendant 16 h = 53,1 %.

7. *Identification du composé X à l'ASG.* — Les propriétés du composé X et de l'ASG synthétique permettent de conclure à l'identité des deux composés, qui correspondraient à la formule : $C_9H_{13}O_7$, $1H_2O$ (C = 40,76 %, H = 5,70 %, N = 5,28 %, acide glutamique = 55,4 %). Au cours de l'hydrolyse par HCl 1N de l'ASG synthétique on observe également la formation du composé (C) décrit au paragraphe 2. Ce composé, plus acide que le corps de départ, doit résulter d'une cyclisation de celui-ci.

8. *Évolution en fonction du temps de l'ASG chez les bactéries.* — L'ASG n'apparaît dans les cellules qu'au moment de l'épuisement du glucose. Sa concentration augmente rapidement et atteint 8,5 °/₀₀ du poids sec microbien en 1 h 30 mn, elle diminue régulièrement par la suite et devient pratiquement nulle dans les spores libres. Ce composé apparaît environ 4 à 5 h avant l'acide dipicolinique.

CONCLUSION. — La phase de sporulation par carence glucosée chez *Bacillus megaterium* est caractérisée par la présence dans les cellules de l'acide N-succinyl-l-glutamique. Ce composé n'existe ni dans les microbes en croissance ni dans les spores, ou peut-être seulement à l'état de trace; en revanche, pendant la phase de sporulation, sa concentration peut atteindre jusqu'à 8,5 °/₀₀ du poids sec microbien. Le rôle physiologique de ce composé fera l'objet d'une Communication ultérieure.

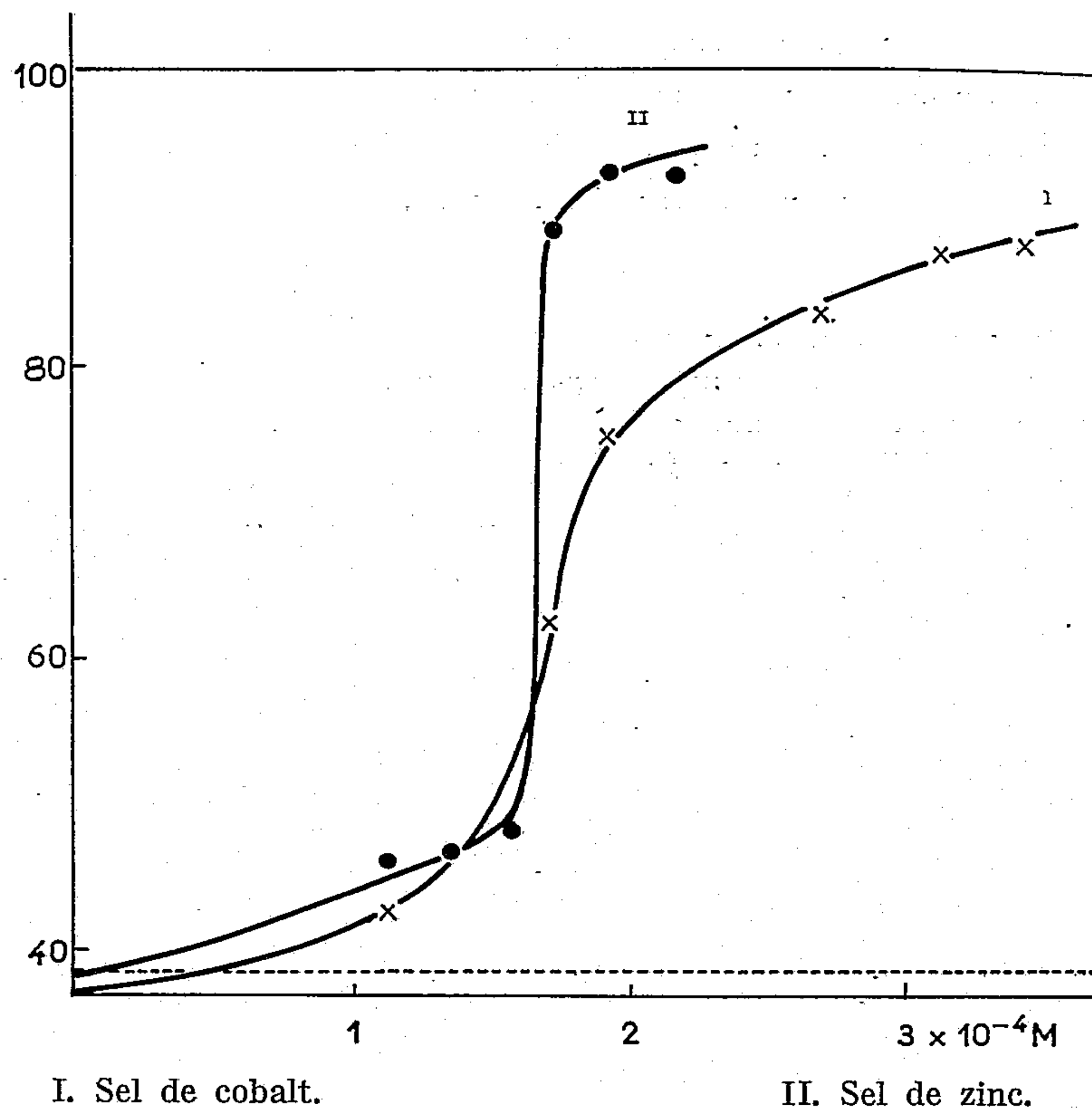
(1) J. F. POWELL et R. E. STRANGE, *Biochem. J.*, 54, 1953, p. 205.
(2) J. MILLET et J.-P. AUBERT, *Ann. Inst. Pasteur*, 1960 (sous presse).
(3) H. M. CHILES et W. A. NOYES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1802.
(4) E. E. BLAIN et A. KOEHLER, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 7, p. 226.
(5) E. FOURNEAU et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 43, 1928, p. 861.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur.*)

ENZYMOLOGIE. — *Réactivation par le zinc de la D-lacticodéshydrogénase inhibée par l'acide éthylènediaminetétracétique.* Note de M[lles] **Andrée Curdel**, **Lyliane Naslin** et M[me] **Françoise Labeyrie**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Le zinc réactive la D-lacticodéshydrogénase inhibée par l'acide éthylènediamine tétracétique. Cette réactivation est immédiate et spécifique.

La D-lacticodéshydrogénase de la levure cultivée en anaérobiose a été mise en évidence et purifiée par P. P. Slonimski et coll. (1), (2), (3). Cette enzyme diffère par un certain nombre de propriétés de la L-lacticodéshydrogénase de la même levure cultivée en aérobiose; la L-lacticodéshydrogénase est, en particulier, protégée (4) par l'EDTA (acide éthylènediamine-tétracétique) alors que la D-lacticodéshydrogénase est inhibée par ce chélateur (2). Le mécanisme de l'inactivation a été étudié par E. Stachiewicz et coll. (5); il est logique de penser que l'EDTA arrache à l'enzyme un métal nécessaire à son activité.



I. Sel de cobalt. II. Sel de zinc.

Abscisses : Concentration des ions métalliques.

Ordonnées : Activité en pour-cent de l'activité de l'enzyme non inhibée.

La limite inférieure correspond à l'activité de l'enzyme inhibée et non réactivée.

La valeur supérieure correspond à l'activité de l'enzyme non activée.

Nous avons entrepris de déterminer la nature de ce métal, et pour cela de savoir si l'enzyme inhibée peut être réversiblement réactivée par l'addition d'un ion métallique spécifique.

Nous avons constaté tout d'abord que, à l'exception du cuivre qui agit comme inhibiteur, les ions métalliques étudiés n'ont pas d'action sensible sur l'enzyme non inhibée. Ainsi, l'activité de l'enzyme n'a pas été modifiée avec les sels des métaux suivants, à la concentration $1,7.10^{-4}$ M et pendant 10 mn : Li^{+}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Zn^{+2}, Sr^{+2}, Cd^{+2}, Ba^{+2}, Sn^{+2}, V^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Al^{+3}, La^{+3}, Cr^{+3}, Ce^{+3}, Ti^{+3}, Pb^{+2}. Nous avons ensuite inhibé l'enzyme par l'EDTA et tenté de la réactiver par chacun de ces ions métalliques. L'activité des solutions enzymatiques est mesurée par la vitesse de réduction du ferricyanure dans la réaction


D-lactate + ferricyanure $\rightleftharpoons$ pyruvate + ferrocyanure.

Les mesures sont effectuées dans des conditions standard à pH 7,23 (tampon phosphate) et à 27° C, au spectrophotomètre « Beckman », à 420 mμ. L'étude de l'inactivation par l'EDTA et de la réactivation par les métaux est faite en comparant : l'activité de l'enzyme, l'activité de l'enzyme inhibée par EDTA, l'activité de l'enzyme inhibée par EDTA puis réactivée par le métal. On a vérifié que l'enzyme ne s'inactive pas par dilution pendant l'expérience. La concentration d'EDTA pendant l'inhibition est $1,73.10^{-4}$ M. La concentration de métal pendant la réactivation est $1,92.10^{-4}$ M, ce qui donne le rapport (métal)/(EDTA = 10/9.

Nous avons trouvé que parmi tous les métaux cités plus haut, seuls le zinc et le cobalt donnent une réactivation pouvant être considérée comme totale. A titre d'exemple, nous donnons ici quelques résultats :

Métaux.	Témoin donnant l'activité de l'enzyme.	Témoin donnant l'activité de l'enzyme inhibée par EDTA.	Activité de l'enzyme inhibée puis mise en présence du métal.
Mn^{+2}	71	24	26
V^{+2}	71	24	27
Ni^{+2}	71	24	21
Mg^{+2}	71	24	26
Ca^{+2}	71	24	21
Co^{+2}	71	24	61
		22	60
Zn^{+2}	71	26	57
		26	60

Nous avons ensuite cherché à déterminer les concentrations de zinc et de cobalt nécessaires à la réactivation de l'enzyme inhibée par l'EDTA. Les résultats de cette étude sont représentés par les courbes I et II.

Ces courbes ont l'allure de courbes de titrage : la concentration de métal correspondant au point équivalent est, dans les deux cas, $1,7.10^{-4}$ M,

valeur précisément égale à celle de la concentration d'EDTA pendant l'inhibition. Dans les conditions de l'expérience, le métal ajouté est complexé selon : M + EDTA ⇌ M—EDTA. La constante d'équilibre pour le zinc (et le cobalt) est égale à $10^{-16,1}$ [6]. On peut calculer que la concentration de métal libre est, au point équivalent, de 10^{-10} M.

En ce qui concerne le zinc, un excès de métal de $0,07.10^{-4}$ M au-dessus du point équivalent donne déjà une réactivation complète. La concentration de zinc libre nécessaire est peut-être beaucoup plus faible. Il n'est pas possible par cette méthode de la connaître avec précision. Pour le cobalt, la quantité de métal libre nécessaire à la réactivation doit être supérieure à 5.10^{-4} M. Les sels de cobalt utilisés contenant du zinc (environ 0,01 %), il y a lieu de penser que la réactivation est, en réalité, due à ces traces de zinc. Les expériences décrites montrent que le zinc est très probablement le seul métal susceptible de réactiver la D-lacticodéshydrogénase inhibée par un chélateur, que cette réactivation est pratiquement totale, qu'elle se produit avec des concentrations très faibles en zinc libre.

En résumé, l'activité de la D-lacticodéshydrogénase de la levure est liée à la présence de zinc dans la molécule : l'inhibition par l'EDTA correspond vraisemblablement à l'arrachement d'un ou plusieurs atomes de zinc puisque ce métal est susceptible de restaurer l'activité perdue. Le complexe zinc-apoenzyme est donc réversiblement dissociable.

Vallee et coll. [7] ont montré que le zinc fait partie du groupe actif de plusieurs enzymes dont certaines catalysent des réactions d'oxydoréduction comme l'alcool déshydrogénase de la levure et du foie, la glutamicodéshydrogénase, la lacticodéshydrogénase du muscle de lapin. Pour ces enzymes, le zinc intervient dans la fixation du diphosphopyridinenucléotide [6].

Dans le cas de la D-lacticodéshydrogénase, le rôle du zinc est certainement différent; en effet, le diphosphopyridinenucléotide ne sert pas d'accepteur à cette enzyme [2].

(1) P. P. SLONIMSKI et W. TYSAROWSKI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1111.
(2) P. P. SLONIMSKI, W. TYSAROWSKI et F. LABEYRIE (sous presse).
(3) F. LABEYRIE, P. P. SLONIMSKI et L. NASLIN, *Biochim. Biophys. Acta*, 34, 1959, p. 262.
(4) E. BOERI, E. CUTOLO, M. LUZZATI et L. TOSI, *Arch. Biochem. Biophys.*, 56, 1955, p. 487.
(5) E. STACHIEWICZ, F. LABEYRIE, A. CURDEL et P. P. SLONIMSKI (sous presse).
(6) G. SCHWARTZENBACH et E. FREITAG, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 1503.
(7) B. L. VALLÉE et T. L. COMBS, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2615.

ENZYMOLOGIE. — *Mise en évidence d'une* L(+)*-alanine déshydrogénase bactérienne.* Note de M. **Jekisiel Szulmajster**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La désamination oxydative de l'alanine est catalysée réversiblement par une déshydrogénase présente dans les extraits acellulaires de *Clostridium Ls*. Cette enzyme est spécifique de la L (+)-alanine et exige le DPN pour son fonctionnement.

L'amination directe de l'acide cétoglutarique en acide glutamique, réaction catalysée par la déshydrogénase glutamique, a été longtemps considérée comme étant la seule voie d'entrée du NH_3 libre dans le circuit des acides aminés. La formation des acides aminés correspondants aux autres acides cétoniques (acide pyruvique, oxaloacétique, etc.) s'effectuerait indirectement, par amination préalable de l'acide cétoglutarique (provenant du cycle tricarboxylique) et transamination entre l'acide glutamique ainsi formé et les acides cétoniques.

Effectivement, il n'existe, à notre connaissance, que très peu d'exemples [1], [2] d'une animation directe de l'acide pyruvique avec formation d'alanine, réaction réversible catalysée par une déshydrogénase spécifique (alanine-déshydrogénase).

Nous décrirons ici les résultats de l'étude de certaines propriétés d'une alanine-déshydrogénase présente chez une bactérie anaérobie, provisoirement nommée *Clostridium Ls* [3].

Le milieu de culture est le même que celui qui a été déjà décrit [4], à cette différence près qu'il est dépourvu d'extrait de malt. L'extrait acellulaire est préparé en soumettant les suspensions (environ 1 g poids sec pour 10 ml de tampon Trihydroxyméthylamino-méthane (Tris) 0,1 M, pH 7,4) de bactéries lavées à l'action des ultrasons (« Raytheon » 9 kc) pendant 10 mn à + 4°.

Dans un travail antérieur [5] portant sur la dégradation anaérobie de la créatinine il a été établi que les extraits enzymatiques de *Clostr. Ls* catalysent la formation de 1 mol de sarcosine, 2 mol de NH_3 et de 1 mol de CO_2 par molécule de créatinine dissimilée.

A la suite de ces recherches il a été observé que l'addition d'acide pyruvique au mélange réactionnel provoque une diminution (40-50 %) de la quantité d'ammoniaque formée (par rapport à un témoin sans pyruvate) et que le produit de la réaction est l'alanine. Ce dernier aminoacide a été isolé du mélange réactionnel par passage sur Dowex-50 (H^+) suivi de chromatographie sur papier. L'étude du mécanisme de la réaction avec les extraits bactériens partiellement purifiés et fortement dialysés montre que la formation d'alanine est une réaction réversible :



$$CH_3{-}CH(NH_3)^+{-}COO^- + DPN + H_2O \rightleftharpoons CH_3{-}CO{-}COO^- + DPNH + H^+ + NH_4^+.$$

La réaction, strictement dépendante du DPN, le TPN étant complètement inactif, peut être suivie spectrophotométriquement, dans le sens de la gauche vers la droite, par la *réduction* du DPN (diphosphopyridine nucléotide) observée à 340 mμ, comme le montre la figure 1. La réversibilité de la réaction peut être mise en évidence en ajoutant, au moment où l'équilibre est atteint, soit des ions NH_4^+, soit de l'acide pyruvique (*fig.* 1). Dans les conditions des expériences, l'acide pyruvique, produit de la réaction, s'accumule dans le milieu et il peut être déterminé soit enzymatiquement en couplant la réaction avec la lactico-déshydrogénase (*fig.* 2), soit chimiquement par la thiosemicarbazide [6].

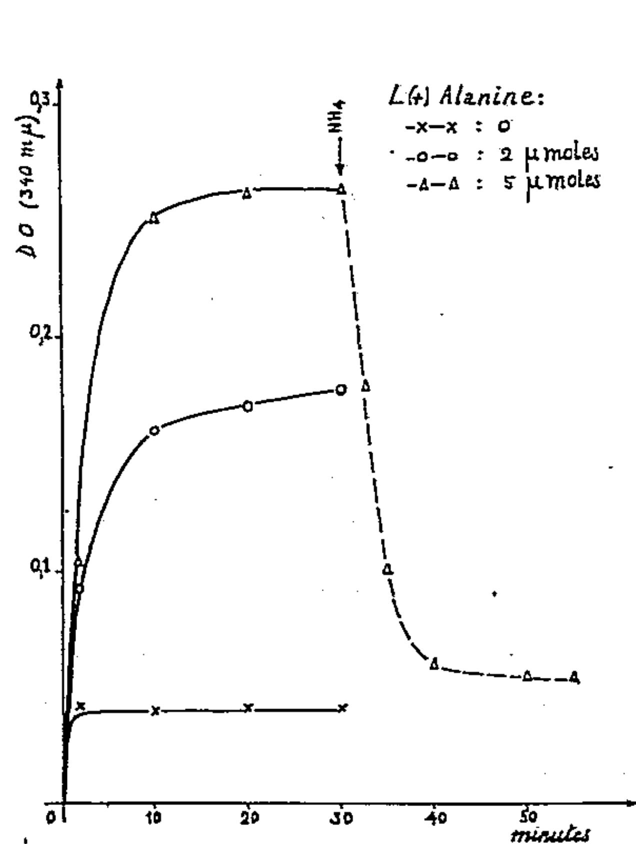


Fig. 1.

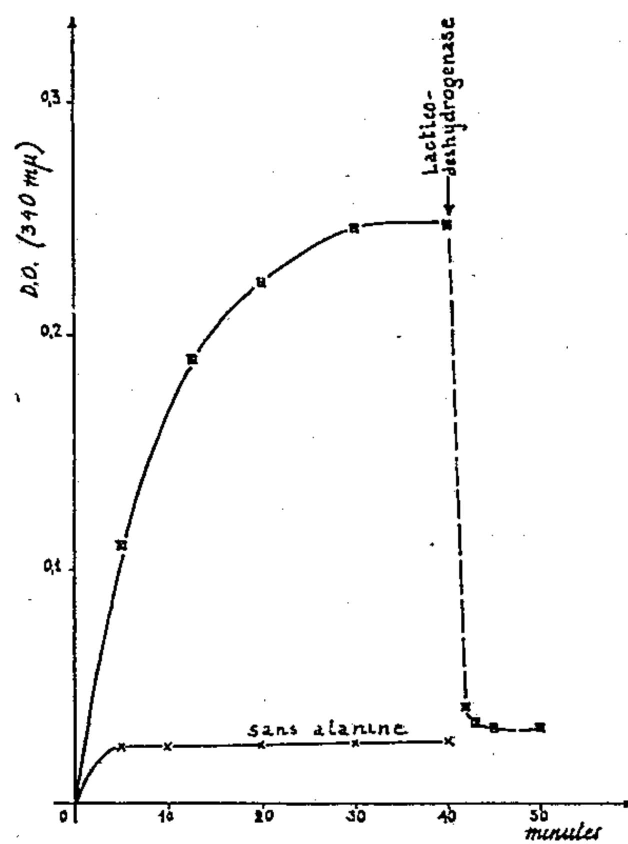


Fig. 2.

Fig. 1. — Le mélange réactionnel contient : 800 μg d'enzyme [fraction 0,6 — 0,8 sat. $(NH_4)_2SO_4$], 50 μmoles de tampon phosphate pH 7,4, 25 μmoles de pyrophosphate de sodium, 0,5 μmoles de diphosphopyridinenucléotide (DPN, « SIGMA »), L (+)-alanine, comme indiqué sur la figure, complété avec H_2O à 2,5 ml. Les lectures sont faites au spectrophotomètre « Jobin et Yvon ». Au moment où l'équilibre est atteint, on ajoute 0,05 ml de NH_4Cl M.

Fig. 2. — Mêmes conditions que dans la figure 1 : ×——×, sans alanine; □——□, 10 μmoles L (+)-alanine. Au moment où l'équilibre est atteint, on ajoute des traces de lactico-déshydrogénase cristallisée (« SIGMA », type I).

Spécificité de la réaction. — Les faits suivants prouvent que dans les systèmes étudiés l'oxydation réversible de l'alanine est catalysée par une alanine déshydrogénase spécifique et n'est pas le résultat d'une réaction amorcée par la déshydrogénase glutamique également présente dans l'extrait : 1° L'addition de traces d'acide glutamique ou d'acide cétoglutarique est sans effet sur l'oxydation de l'alanine par l'extrait fortement dialysé (24-30 h). 2° Le rapport déshydrogénase-glutamique/alanine-déshydrogénase dans l'extrait brut dialysé est initialement de 5/1, ce rapport se trouve inversé (1/5) dans la fraction précipitant entre 0,6-0,8 sat. de sulfate d'Ammonium. 3° Il est possible d'éliminer complètement l'alanine déshy-

drogénase en laissant intacte la déshydrogénase glutamique en préparant l'extrait, non par l'action du son, mais par broyage de bactéries à l'alumine (Alcoa A 301). 4° La dialyse contre un tampon « Tris » ou contre l'eau est sans effet sur la déshydrogénase glutamique mais inactive complètement l'alanine déshydrogénase. Cette dernière peut cependant être réactivée par l'addition de pyrophosphate inorganique (0,4 à 8.10^{-3} M), l'orthophosphate étant sans action.

L'alanine déshydrogénase est spécifique de la L(+)-alanine, son isomère optique D(—)-alanine n'étant oxydé qu'à 10-15 % de la valeur obtenue avec l'isomère L(+). Cette faible oxydation n'est pas due à la présence d'une racémase dont le coenzyme pyridoxal-phosphate serait le facteur limitant dans l'extrait dialysé : l'addition du pyridoxal-phosphate (Bios C_0) n'augmente pas l'oxydation de la D(—)-alanine. Il est donc probable que cette oxydation est due à une légère contamination de la forme D(—) par la forme L(+). Parmi les homologues essayés : phénylalanine, sérine, acide α-aminobutyrique, valine, seule cette dernière est oxydée à environ 30 % de la valeur obtenue avec la L(+)-alanine. La glycocolle ou la sarcosine ne sont pas touchées par l'enzyme.

L'intérêt de cette enzyme est double : elle peut d'une part catalyser l'oxydation d'alanine dans la cellule et par la réversibilité de son action elle pourrait d'autre part ouvrir une voie alternative pour la synthèse d'acides aminés à partir d'alanine par le mécanisme de la transamination.

Le rôle exact que joue cette enzyme dans la physiologie de la bactérie *Clostr. Ls*, capable d'utiliser la créatinine comme seule source d'azote (sous forme de NH_4) etd'énergie pour la croissance, de meure obscur. Il est cependant intéressant de noter que les extraits de *Cl. paraputrificum Bs* ([3]), autre bactérie également capable d'utiliser la créatinine pour sa croissance, mais en la dégradant seulement jusqu'au stade de N-méthylhydrantoine, sont complètement dépourvus d'activité alanine-déshydrogénasique.

([1]) B. NISMAN et J. MAGER, *Nature*, 169, 1952, p. 243.
([2]) J. M. WIAME et A. PIERARD, *Nature*, 176, 1956, p. 1073.
([3]) En cours de détermination.
([4]) J. SZULMAJSTER, *J. Bact.*, 75, 1958, p. 633.
([5]) J. SZULMAJSTER, *Bioch. Bioph. Acta* (sous presse).
([6]) E. R. STADTMAN, méthode non publiée.
([7]) Ce travail a bénéficié d'une subvention de la « National Institute of Health, U. S. Public Health Service ».

(*Institut de Biologie physicochimique, Paris,* 5e.)

CANCÉROLOGIE. — *La détection radiologique des tumeurs pulmonaires chez la Souris, sans ou avec produit de contraste.* Note de MM. **Jean-Louis Happert**, **Raoul-Michel May** et **René Serra**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Pour étudier les tumeurs pulmonaires malignes chez la Souris, les expérimentateurs sont contraints de réaliser des sacrifices systématiques nombreux étagés dans le temps.



Fig. 1. Fig. 2.

Aussi, pour détecter l'apparition et suivre l'évolution de ces tumeurs, tout en évitant de tels sacrifices, avons-nous transposé des techniques de radiodiagnostic utilisées en clinique humaine. Nous avons réalisé tout d'abord des radiographies dites standard : simples clichés du thorax de face, de profil et de trois-quarts en agrandissement direct.

Cette technique nous a permis de reconnaître et de préciser l'existence de quelque stumeurs pulmonaires du vivant des animaux. Mais les troncs bronchiques ne peuvent être examinés avec précision sur de tels clichés. Nous avons été amenés à mettre au point une méthode de contraste artificiel dérivée de celle décrite chez l'Homme par Sicard et Forestier [1] dès 1922.

Tous nos clichés ont été réalisés à partir d'un appareillage à quatre kénotrons comportant une ampoule à anode tournante avec un foyer fin de 0,3 × 0,3 mm dont l'intérêt a été souligné par Desgrez, Lacourbe et Rémy [2]. Nous avons obtenu des contrastes optimaux avec un potentiel de 40 kV, une intensité de 250 mA et un temps de pose de 25/100e de

seconde pour une distance foyer-animal de 40 cm et une distance foyer-plaque de 75 cm avec cassette agrandissement direct et écran-renforçateur, sur film standard.

Les animaux sont préalablement anesthésiés par injection intra-péritonéale d'hydrate de chloral à 6 °/₀₀ dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à 9 °/₀₀, à raison de 1 ml pour 20 g d'animal, puis maintenus par une plaque de matière plastique transparente aux rayons X, soit fixés par des bandes de leucoplast, soit écartelés par des fils de lin ou de catgut.

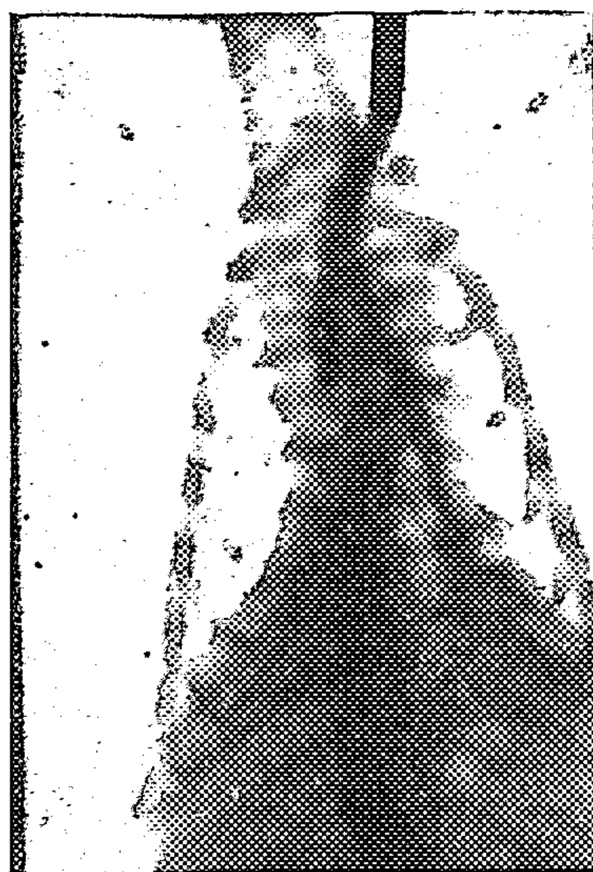


Fig. 3.



Fig. 4.

Les résultats comparatifs de cette méthode standard sont montrés dans les figures 1 d'un poumon normal et 2 d'une tumeur pulmonaire parahilaire gauche. Dans les deux cas, une canule intra-trachéale avait été mise en place et, dans la figure 2, elle indique le site tumoral.

Par ailleurs, pour obtenir le meilleur contraste artificiel, nous avons expérimenté les produits hydrosolubles préconisés chez l'Homme par Morales et Heinwinkel ([3]) et bien étudiés par Fischer ([4]), et nous nous sommes finalement arrêtés à la diodone : Solution aqueuse à 50 % de 3.5-diiodo-4 pyridone N acétate de diéthanolamine, dont la teneur en iode est de 49,8 % et le pH de 7,3, qu'il convient d'injecter tiède, de 35 à 40°, afin d'en augmenter la fluidité.

Ce produit présente l'avantage d'une réabsorption accélérée par voie sanguine à partir des systèmes vasculaires de l'épithélium bronchique, amenant un effacement rapide des opacités artificielles et permettant ainsi la répétition précoce des examens.

Il s'est avéré qu'il était préférable de pratiquer l'injection sur la table de radiologie de façon à prendre un cliché le plus tôt possible au cours

même de l'injection pour avoir une meilleure image et éviter la mort de l'animal par asphyxie.

Nous avons d'abord utilisé comme mode d'introduction la voie inter-crico-thyroïdienne, mais cette trachéotomie, bien que réalisée sous anesthésie générale, a l'inconvénient de provoquer un traumatisme qui, s'il n'est que discret, n'en est pas pour autant négligeable, puisqu'il détermine de 15 à 20 % de décès per-opératoires.

Aussi avons-nous préféré la voie sous-glottique, bien codifiée en clinique humaine par Metras [5]. Dans cette technique il convient toutefois de n'utiliser comme sonde bucco-laryngée qu'une canule mousse sans mandrin, d'environ 1,5 mm de diamètre, dont il ne faut enfoncer l'extrémité que de quelques millimètres si l'on veut éviter la perforation de l'éperon trachéal, particulièrement haut situé chez la Souris.

Les résultats comparatifs de cette seconde méthode sont montrés dans les figures 3, d'un bronchogramme normal, et 4, d'un bronchogramme pathologique. Sur ce dernier cliché, on peut remarquer :

1° la tumeur arrondie du segment moyen externe du poumon gauche;
2° la sténose bronchique para-tumorale;
3° l'atelectasie du segment correspondant;
4° l'emphysème compensateur sous-jacent;
5° le refoulement médiastinal sur la base droite.

Après sacrifice de ce cas, le jour même du bronchogramme, nous avons pu mettre en évidence la parfaite identité des faits radiologiques et anatomiques. L'histologie devait confirmer qu'il s'agissait bien d'une tumeur maligne.

Grâce à cette méthode, que nous devions appliquer avec succès à un lot de 36 souris, nous avons pu suivre et photographier l'évolution de lympho-sarcomes pulmonaires depuis leur apparition jusqu'à leur phase terminale.

Conclusions. — Les deux méthodes, sans et avec produit de contraste, présentent des avantages certains dans l'étude expérimentale des tumeurs pulmonaires spontanées ou provoquées chez la Souris.

La première, utilisée seule, permet déjà : de poser un diagnostic positif précoce; de préciser un diagnostic topographique; de suivre l'évolution des masses tumorales chez des animaux maintenus en vie.

La seconde permet, en outre, d'étudier le retentissement bronchique de ces tumeurs en comparaison avec des animaux normaux témoins.

(1) J.-A. SICARD et J. FORESTIER, *B. et M. Soc. Méd. Hôp. Paris*, 46, 1922, p. 463.
(2) H. DESGREZ, R. LACOURBE et J. RÉMY, *J. Radiol. et Élect.*, 34, 1953, p. 525.
(3) O. MORALES et H. HEINWINKEL, *Acta Radiol.*, 30, 1948, p. 257.
(4) F. K. FISCHER, *Schweiz. Med. Woch.*, 80, 1950, p. 723.
(5) H. METRAS, *L'arbre bronchique*, Vigot Frères, Paris, 1948, 163 pages.

(Laboratoire de Biologie Animale, Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Paris.)

ÉPIDÉMIOLOGIE. — *Sur une lysotypie complémentaire des bacilles typhiques* Vi *positifs non lysotypables par la méthode de Craigie et Felix.* Note de M. **Pierre Nicolle** et Mme **Gisèle Diverneau**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le groupe I + IV de *Salmonella typhi* formé des souches Vi positives non lysotypables peut être subdivisé par une série de bactériophages extraits des souches lysogènes de ce groupe. Les résultats de cette lysotypie complémentaire sont assez bien en accord avec les propriétés biochimiques et l'origine géographique des souches étudiées.

Les faits exposés dans une note antérieure (1) nous avaient conduits à penser que le groupe des souches Vi positives de *Salmonella typhi* non lysotypables par la méthode de Craigie et Felix (groupe I + IV) (2) pourrait être subdivisé par une lysotypie complémentaire rationnelle, c'est-à-dire fondée sur la diversité de l'état lysogène de ces souches et sur celle du spectre d'activité des bactériophages qu'on en peut extraire. Il était permis également d'espérer que cette nouvelle méthode pourrait rendre les mêmes services en épidémiologie que notre lysotypie complémentaire du lysotype A (3).

Tableau 1

Sous-groupes	Nombre de souches			Action des Bactériophages extraits de souches lysogènes (utilisés à la dilution limite)									
	Totales	Lysogènes	non lysogènes	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
1	17	15	2	<LC	<LC	<LC	[–]	<LC	++	+++	<LC	++++	<LC
2	64	12	52	<LC	++++	++++	<LC	<LC	±	[–]	<LC	++++	<LC
3	7		7	<LC	+++	LC	–	<LC	–	±	<LC	++++	<LC
4	21	16	5	–	+++	++++	<LC	[–]	–	–	–	+++	–
5	172	38	134	[–]	±	++++	<LC	LC	–	–	<LC	–	–
6	19	4	15	–	–	–	<LC	–	–	–	<LC	[–]	++
7	3	3		–	–	–	–	<LC	+++	+++	[–]	–	–
8	4	3	1	–	–	–	–	<LC	–	–	–	–	[–]
9	33	33		–	[–]	–	–	–	+++	±	–	–	–
10	19	19		–	–	–	–	±	[–]	+++	–	–	–
11	32	14	18	–	–	[–]	–	–	–	–	–	–	–
41 souches non classées		21	20	images variées, généralement inconstantes									

LC, <LC = lyse confluente ou presque confluente
+, ++, +++, ++++, = nombre croissant de plages
± = action faible ou inconstante
– = pas d'action

Souches bactériennes. — Nous avons étudié 432 souches de *S. typhi* appartenant au groupe I + IV de provenances très variées, puisque quatre continents étaient représentés parmi elles.

Bactériophages. — Sur les 112 phages extraits des souches lysogènes du groupe I + IV et régénérés sur une souche du lysotype A, sous-type Tananarive, nous en avons retenu 10 qui présentaient des spectres d'activité nettement distincts sur les souches du groupe I + IV.

Technique. — Ces phages ont été employés, suivant notre technique habituelle, en gouttes déposées à la surface de plaques de gélose ensemencées avec une culture de 18 h, en eau peptonée, des souches à étudier. Ils avaient été préparés à leur dilution limite, c'est-à-dire à leur plus grande dilution donnant encore la lyse confluente sur les souches qui avaient servi à les régénérer.

Résultats. — Le tableau I montre les 10 images des réactions lytiques que nous avons obtenues. Chacune d'entre elles est caractéristique d'un sous-groupe. Un 11[e] sous-groupe est formé de souches qui se sont montrées entièrement résistantes aux 10 phages. Enfin, dans un 12[e] sous-groupe ont été réunies les souches que leurs réactions très diverses, et généralement inconstantes ne permettaient pas de ranger dans les sous-groupes précédents. Les cadres en double trait correspondent aux réactions, toujours négatives, obtenues lorsqu'on éprouve les souches d'un sous-type par un phage de lysogénéité extrait d'une souche du même sous-type.

Tableau 2

Sous-groupes	Nbre de souches	Chimio-types	Nbre de souches par chimiotype	Provenance
1	17	I II	16 1	Europe:7; Iran:9 Pérou:1
2	64	I II	52 12	Europe:17; Sénégal:1; Indochine:34 Europe:2; Indochine:10
3	7	II	7	Europe:1; Iran:5; Pérou:1
4	21	I	21	Europe:1; Indochine:20
5	172	I II	171 1	Indochine:168; Iran:1; A.O.F.:1; Pérou:1 Indochine:1
6	19	I	19	Indochine:19
7	3	I	3	A.O.F.:1; Iran:2
8	4	I	4	Europe:2; Indochine:2
9	33	II	33	Europe:24; Maroc:9
10	19	I II	5 14	Iran:5 Europe:1; Iran:13
11	32	I II	27 5	Europe:1; Afrique du N.:3; Indoch.:22; Iran:1 Europe:1; Afrique du N.:2; Indoch.:2

Dans la plupart des cas, en effet, nous avons trouvé pour un même sous-groupe, des souches lysogènes et des souches dans les filtrats desquelles il ne nous a pas été possible de mettre des bactériophages en évidence.

Sur le tableau II, nous avons indiqué, pour chaque sous-groupe, le nombre des souches xylose positives (chimiotype I de Kristensen) et celui des souches xylose négatives (chimiotype II), ainsi que leur provenance. Exception faite des sous-groupes 2, 10 et 11 (ce dernier certainement complexe) qui contiennent les deux chimiotypes, les huit autres groupes sont remarquablement homogènes dans leurs propriétés biochimiques. D'autre part, si certains sous-groupes paraissent cosmopolites (2, 8, 9 et 11), d'autres au contraire sont formés de souches dont la très grande majorité, et parfois la totalité, ont une même origine géographique, indochinoise (Vietman et Cambodge) pour les sous-groupes 4, 5 et 6 et iraniennes pour les sous-groupes 1, 3, 7 et 10.

(1) P. Nicolle, G. Diverneau et A. M. du Plessis, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 198.

(2) Le Comité International de la Lysotypie Entérique a reconnu officiellement au Congrès International de Microbiologie, à Stockholm, en août 1958, 56 lysotypes de *S. typhi* pour lesquels on avait obtenu un nombre égal de préparations spécifiquement adaptées du bactériophage Vi II de Craigie. Nous n'avons pas tenu compte ici de huit nouvelles préparations distribuées depuis.

(3) P. Nicolle, M. Pavlatou et G. Diverneau, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2453 et P. Nicolle, G. Diverneau et J. Brault, *Bull. Res. Counc. Israel Exper. Med.*, 7, 1958, p. 89.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Albert Pérard**, l'Académie adopte le vœu suivant qui sera transmis au Gouvernement :

« L'Académie des sciences, principal artisan du Système Métrique, et à qui incombe encore la mission d'en sauvegarder les principes,

« Considérant

« d'une part, que la loi constitutive du Système métrique du 18 Germinal an III spécifiait, dans son article 8, que, dans les poids et dans les mesures de capacité, chacune des mesures décimales aura son double et sa moitié,

« et d'autre part, que la Commission chargée de la réforme de la législation des Poids et Mesures, en 1913, a émis le vœu pressant que la division des monnaies soit réalisée conformément aux règles du Système métrique;

« Considérant d'ailleurs

« que, pour éviter toute hausse des prix, il convient de conserver, non seulement les mêmes vignettes des billets comme cela se fait actuellement, mais aussi les mêmes figures des pièces, et, par conséquent, d'éliminer la pièce de 25 centimes qui n'aurait pas son équivalent en francs actuels;

« que, dans le tableau des pièces à émettre, cette même pièce de 25 centimes romprait toute l'harmonie de l'échelonnement;

« que s'il a, il est vrai, existé autrefois une pièce de 25 centimes, c'était du temps où subsistait encore la fâcheuse pratique de compter en sous;

« qu'en fait, la pièce de 25 centimes ressortit à la division binaire 1 1/2 1/4 1/8 et non à la division décimale 10 5 2 1;

« suivant enfin l'avis précédemment exprimé au Bureau des Longitudes,

« Émet le vœu que, parmi les pièces envisagées en Nouveaux Centimes, il soit frappé une pièce de 20 centimes et non une pièce de 25 centimes. »

La séance est levée à 16 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'OCTOBRE 1959.

Reports of the Swedish deep-sea expedition 1947-1948, by HANS PETTERSON. Vol. VI. *Sediment Cores from the West Pacific*, fasc. IV. *A Sediment Core from the Mindano trough*, by KURT FREDRIKSSON, Göteborg Elanders Boktryckeri Aktiebolag; 1 fasc. 30 cm. 1959.

Flore de Madagascar et des Comores. Plantes vasculaires, 131e fam. *Sterculiacées*, par J. ARÈNES. Paris, Firmin Didot, 1959; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Henri Humbert).

Association des Écrivains scientifiques de France. La vulgarisation scientifique. Réunion. Débat. Paris, Palais de la Découverte, 26 février 1958; 1 fasc. 21 cm.

Champignons comestibles et vénéneux, par MARCEL LOCQUIN et BENGT CORTIN. Paris, Fernand Nathan, 1959; 1 vol. 19,5 cm.

La lente construction de l'Europe au cours des temps géologiques, par PIERRE PRUVOST. Extrait de la *Revue universelle des Mines*, 9e série, t. XV, n° 8, 1959. Liège, H. Vaillant-Carmanne, 1959; 1 fasc. 29,5 cm.

Bibliographia araneorum. Analyse méthodique de toute la littérature aranéologique jusqu'en 1939, t. II, 5e partie : T-Z, par PIERRE BONNET. Toulouse, les Artisans de l'Imprimerie Douladoux, 1959; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Louis Fage).

Notice sur les travaux d'Eugène Darmois 1884-1958, par JACQUES DUCLAUX. Extrait du *Journal de Chimie physique*, 1959; 1 tirage à part 27 cm.

La flore forestière de la Côte d'Ivoire, par ANDRÉ AUBRÉVILLE. Deuxième édition révisée, t. I à III. Nogent-sur-Marne, Centre technique forestier tropical, 1959; 3 vol. 29 cm (présenté par M. Henri Humbert).

The Actinomycetes. Vol. I. *Nature, Occurrence and Activities*, by SELMAN A. WAKSMAN. Baltimores The Williams and Wilkins Cy, 1959; 1 vol. 26 cm.

Ensayos sobre la vida sexual, I, por JOSE CHELALA-AGUILERA. La Habana, 1949; 1 vol. 23,5 cm.

Traumatismos cervicales producidos durante el parto denominado entocico, descubiertos mediante un nuevo especulum, por JOSE CHELALA. La Habana, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Patologia y cirugia del cuello uterino, por JOSE CHELALA. La Habana, 1956; 1 fasc. 24 cm.

Inseminacion artificial, por JOSE CHELALA. La Habana, 1956; 1 fasc. 23 cm.

Cinco ensayos sobre la vida sexual, por JOSE CHELALA. La Habana, 1959; 1 vol. 23,5 cm.

International directory of radioisotopes. Vol. I. *Unprocessed and processed radioisotope preparations and special radiation sources.* Vienna I, Austria, The International Atomic Energy Agency, 1959; 1 vol. 24 cm.

Studies on biochemical mutations in aphiostoma with reference to some pyridoxamine-deficient strains, by Eskil Wikberg, in *Svensk Botanisk Tidskrift*, Bd 53, Heft 3. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1959; 1 fasc. 23,5 cm.

Quantitative studies on the islets of Langerhans, by Bo Hellman. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1959; 1 fasc. 22,5 cm.

Vers une politique du peuplier au Maroc. Rabat, Ministère de l'Agriculture, 1959; 1 fasc. 23 cm.

Physique de l'atmosphère, t. II. *Phénomènes de réfraction*, par Étienne Vassy. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 24 cm.

Tables numériques des fonctions associées de Legendre. Fonction associée de première espèce $P_n^m(\cos\theta)$. Deuxième fascicule : $[n : -0,5\ (0,1)\ 10]\ [m : 0(1)\ 2]\ [\theta : 0^{\circ}(1^{\circ})\ 180^{\circ}]$, *calculées pour le Centre national d'études des Télécommunications* sous le contrôle du Laboratoire de calcul de l'Université de Grenoble, in *Collection technique et scientifique du C. N. E. T.* Paris, Éditions de la Revue d'Optique, 1959; 1 vol. 29,5 cm (présenté par M. Henri Villat).

Die Bedeutung der Mycorrhiza fur die Versorgung der Pflanze mit Mineralstoffen, von Elias Melin. Extrait de *Encyclopedia of Plant Physiology*, Band IV, 1958. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag; 1 fasc. 24,5 cm.

Translocation of cations to Seedlings of Pinus virginiana through Mycorrhizal Mycelium, by Elias Melin, Harald Nilsson, Edward Hacskaylo. Reprinted from *The Botanical Gazette*. Vol. 119, nº 4, 1958. Chicago, University; 1 tirage à part 26,5 cm.

Translocation of nutritive elements through Mycorrhizal Mycelia to Pine Seedlings, by *Elias Melin*, Harald Nilsson, in *Botaniska Notiser*. Vol. 111, fasc. 1. Lund, 1958; 1 fasc. 23 cm.

Studies on the physiology of tree Mycorrhizal basidiomycetes. I. *Growth response to nucleic acid constituents*, by Elias Melin, in *Svensk Botanisk Tidskrift*, Band 53, Heft 2. Uppsala, 1959; 1 fasc. 23,5 cm.

Sur quelques problèmes non linéaires, par Georges Bouligand, in *Journal de Mathématique*, t. XXXVIII, fasc. 3, 1959. Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. 27 cm.

Mécanique rationnelle. Cours et problèmes résolus à l'usage des élèves des Facultés des sciences, par Georges Bouligand. Sixième édition. Paris, Librairie Vuibert, 1959; 1 vol. 24 cm.

Les formations végétales et paysages ruraux. Lexique et guide bibliographique, par Georges Plaisance. Préface de Philibert Guinier. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 24 cm.

Bases fondamentales et applications de la thermodynamique chimique. Les principes. Les systèmes idéaux gazeux et avec phases condensées pures, par Maurice Dodé. Paris, SEDES, 1956; 1 vol. 24 cm.

La menace radioactive, par A. Pirie. Préface de Bertrand Russel. Traduit par L. Chopard. Paris, Dunod, 1959; 1 vol. 21,5 cm.

La théorie physique au sens de Boltzmann, par René Dugas. Préface de Louis de Broglie. Neuchâtel-Suisse, Éditions du Griffon. Paris, Dunod 1959; 1 vol. 23 cm.

Manuel de base de l'ingénieur, rédigé par S. H. : son Tideström. t. I. *Mathématiques. Mécanique*, traduit par P. Chaumelle et A. Prévot. Paris, Dunod, 1959; 1 vol. 23 cm.

Collection universitaire de mathématiques. Mathématiques générales. Algèbre. Analyse, par CHARLES PISOT, MARC ZAMANSKY. *Exposé moderne des mathématiques élémentaires*, par LUCIENNE FÉLIX. Paris, Dunod, 1959; 2 vol. 24,5 cm.

Groupes finis de symétrie et recherche de solutions de l'équation de Schrödinger, par L. MARIOT. Paris, Dunod, 1959; 1 vol. 17 cm.

Geological Survey of Tanganyika. *Chimala*. Quarter degree sheet 71 S. W. Scale 1/125 000e. First edition, by J. R. HARPUM, P. E. BROWN. *Oldoinyo Ogol*. Quarter degree sheet 12 S. W. Scale 1/125 000e. First edition, by R. PICKERING, 2 planches 80 × 56 cm.

Centre international de synthèse. *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications : Les deux déterminations de l'unité de masse du système métrique*, par ARTHUR BIREMBAUT. Paris, Presses universitaires de France, 1959; 1 fasc. 24,5 cm.

Lavoisier, Fourcroy et le scrutin épuratoire du lycée de la rue de Valois, par GEORGES KERSAINT, in *Bulletin de la Société chimique de France*, nº 2, 1959; 1 tirage à part 27 cm.

J. N. Pawlowski Leben und Werk, herausgegeben von A. BORCHERT, Berlin, Veb deutscher Verlag der Wissenschaften, 1959; 1 vol. 21 cm (présenté par M. Pierre-Paul Grassé).

Université de Paris. Les conférences du Palais de la découverte. Série A, nº 250 : *La prospection gravimétrique moderne*, par LOUIS CAGNIARD; nº 251 : *La chambre à bulles*, par ANDRÉ ROUSSET. Série D, nº 63 : *Les origines de la biologie expérimentale*, par JEAN ROSTAND; nº 64 : *Les relations pharmacologiques entre la France et les Pays-Bas*, par A. WITTOP KONING; nº 65 : *Méthodes astronomiques des hautes époques chinoises*, par HENRI MICHEL; nº 66 : *Les sciences dans les manuscrits slaves orientaux du moyen âge*, par MIRKO DRAŽEN GRMEK; 6 fasc. 18 cm.

Académie des sciences de Géorgie. Institut de zoologie. Fauna zakavkaz'ia. *Opredelitel' tetranikhovykh klechtcheï* (Faune de la Transcaucasie. Description de la tique tetranychus), par G. F. REKK. Tiflis, 1959; 1 vol. 26,5 cm.

Bibliothèque de l'Institut Pasteur. 2e supplément au Catalogue des Périodiques et Congrès, 1959; 1 fasc. 20,5 cm.

Atom 1959. An illustrated summary of the fifth annual report from 1 st April 1958 to 31 st march 1959, of the UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY; 1 fasc. 23 cm.

Mécanique quantique, t. II, par ALBERT MESSIAH. Paris, Dunod, 1960; 1 vol. 25 cm.

Problèmes de chimie générale et de cristallochimie, par RAYMOND HOCART et RAYMOND KERN. Avant-propos de LOUIS HACKSPILL. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 25 cm.

Haut Commissariat de la République en Afrique occidentale française. Carte géologique de reconnaissance au 1/500 000e. Levés effectués de 1951 à 1955. *Notice explicative sur la feuille Porto-Novo-Est*, nº NB. 31-.N.O.E. 10, rédigée par ROBERT POUGNET et MAURICE SLANSKY. Dakar, Direction fédérale Mines et Géologie, 1957; 1 fasc. 23,5 cm.

Id. Levés effectués en 1950-1955. *Notice explicative sur la feuille San-Ouest*, nº ND. 30 S.O.O. 43, rédigée par GUY PALAUSI. Dakar, Grande Imprimerie africaine, 1959; 1 fasc. 23,5 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 NOVEMBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur M. JEAN CABANNES,
Membre de la Section de Physique, par M. **GUSTAVE RIBAUD**.

Le 31 octobre 1959, notre confrère **JEAN CABANNES** s'éteignait aux Lecques, dans le Var, dans la propriété où il s'était retiré depuis quelques années, atteint par une grave maladie. Ses obsèques ont eu lieu le lundi 2 novembre, dans le petit cimetière de Saint-Cyr-sur-Mer, où dort notre regretté confrère Charles Fabry.

L'Académie m'avait fait l'honneur de me demander de la représenter à ses obsèques et de traduire à sa veuve et à ses enfants les condoléances de notre Assemblée et d'apporter à notre ami un dernier adieu. Une courte maladie m'ayant retenu à Marseille le jour des obsèques, notre confrère M. Jean Lecomte a bien voulu dire, à ma place, toute la perte ressentie par notre Académie devant la disparition d'un de ses Membres, entouré d'une sympathie unanime. D'importantes délégations venues des Facultés de Bordeaux, Marseille, Montpellier et Paris, avaient tenu à manifester, par leur présence aux obsèques, l'estime qui entourait notre regretté confrère.

Né à Marseille le 12 août 1885, après de brillantes études secondaires au Lycée de Nice Jean Cabannes est reçu en 1906 au concours d'entrée à l'École Normale Supérieure; obligé de gagner le Midi pour raisons de santé, il quitte l'École deux ans plus tard pour préparer, à la Faculté de Marseille, l'agrégation de Physique. Reçu en 1911, il accomplit son service militaire de 1911 à 1913.

Passionné pour la recherche, enthousiasmé par l'atmosphère de travail rencontrée au cours des années précédentes dans ce laboratoire de Physique de Marseille, qu'animaient alors Charles Fabry et Henri Buisson, Jean Cabannes retourne dans sa ville natale où il va pouvoir enfin aborder sa thèse de doctorat. Malheureusement, un an après, survient la guerre. Jusqu'en 1919, d'abord dans l'infanterie, puis à la tête d'une section de repérage au son Cotton-Weiss, il doit abandonner son cher laboratoire

qu'il retrouvera seulement à la fin des hostilités. Docteur ès sciences en 1921, il est nommé successivement maître de conférences, puis professeur titulaire à la Faculté des Sciences de Montpellier, avant d'être désigné en 1937 pour succéder à Aimé Cotton à la direction du laboratoire des recherches physiques de la Sorbonne.

Nommé en 1932 correspondant de notre Académie pour la Section de Physique, il y était élu en 1946, avec une unanimité qui témoignait de l'estime que notre institution accordait à son œuvre scientifique.

Si la carrière universitaire et scientifique de notre confrère a rencontré, à ses débuts, pendant plus de dix années, les difficultés de tous ordres que nous venons de rappeler, à partir de 1919, elle allait s'écouler, continue, féconde, pendant plus de quarante années.

Dans le laboratoire dirigé par Charles Fabry, Jean Cabannes dans sa thèse abordait tout naturellement des problèmes d'Optique. A l'époque, Lord Rayleigh avait donné pour la première fois la véritable explication de la lumière bleue du ciel comme résultat de l'existence des molécules qui composent l'atmosphère et dont chacune diffuse la lumière solaire qu'elle reçoit. Mais, en raison de la petitesse des molécules, cette diffusion doit se révéler d'autant plus grande que la longueur d'onde incidente est plus faible; les radiations solaires bleues de courte longueur d'onde sont plus notablement diffusées que les rouges, d'où la très nette prédominance de bleu dans la lumière diffusée par l'atmosphère terrestre. La théorie de Rayleigh conduisait à une formule, généralement admise, mais dont le contrôle expérimental, entrepris sur le ciel lui-même, se révélait difficile en raison de la présence, dans l'atmosphère terrestre, de poussières, gros ions, gouttelettes d'eau, etc.

Jean Cabannes, au début de sa thèse, entreprend d'étudier cette diffusion sur un gaz vraiment pur et bien défini, en vase clos, dans un petit volume. En raison de la faiblesse de la lumière diffusée, intervient la nécessité d'éliminer toute lumière parasite provenant des parois du récipient et des poussières que peut contenir le gaz. Toutes les difficultés furent vaincues et l'auteur apportait, pour la première fois, un moyen d'étude directe des interactions les plus simples entre le rayonnement et la matière à l'état gazeux, jetant les bases de ce qu'on a convenu d'appeler dans la suite la « diffusion moléculaire ».

A la mesure de l'intensité de la lumière diffusée, en fonction de la longueur d'onde et de la pression, J. Cabannes allait ajouter celle de l'état de polarisation de la lumière diffusée. Et cette mesure lui montre que, en désaccord avec la théorie de Rayleigh, la polarisation n'est totale que pour des molécules isotropes (gaz rares, vapeur de mercure) et que le « facteur de dépolarisation » rapport entre les composantes polarisées perpendiculairement et parallèlement au faisceau incident, est d'autant plus grand que les molécules sont plus anisotropes. J. Cabannes montre alors

qu'il faut introduire dans la formule de Rayleigh un coefficient de correction qui tient compte de cette anisotropie et qui conduit à la formule maintenant connue sous le nom de Rayleigh-Cabannes.

La diffusion dans les gaz devait tout naturellement conduire Jean Cabannes à la même étude dans les liquides purs, pour lesquels la lumière diffusée est des milliers de fois plus grande, à volume égal. Cette diffusion avait été annoncée par le physicien français Lallemand, mais son travail, ainsi que d'autres plus récents, n'avaient pas attiré l'attention. Notre confrère devait là encore apporter, avec ses collaborateurs, une importante contribution. La plus remarquable semble bien être la découverte, avec Daure, d'un spectre continu s'étendant, sur plusieurs dizaines d'Angströms, de part et d'autre de la raie fondamentale, diffusée sans changement de longueur d'onde (raie Rayleigh). Et, rien n'interdit de penser que si l'équipe Cabannes qui travaillait alors à Montpellier dans des conditions matérielles assez précaires, avait disposé, quelques mois plus tôt, du premier spectrographe très lumineux tant désiré, les spectres diffusés obtenus par eux auraient pu laisser apparaître les raies annoncées par Raman en 1928.

Dans le laboratoire de Montpellier la découverte de cet effet Raman devait multiplier l'activité de l'équipe qui entourait Jean Cabannes, et, dans les années qui suivirent, des résultats importants allaient couronner les efforts de cette équipe : explication théorique du facteur de dépolarisation des raies Raman, rattachement de ce facteur à celui observé sur la raie Rayleigh, enfin mesure précise de ce facteur permettant ainsi de déterminer la symétrie d'un très grand nombre de molécules.

Ces études devaient être étendues dans la suite aux cristaux; elles ont montré, en particulier, que, dans certains de ces cristaux, des groupements tels que CO_3, NO_3, SO_4, peuvent conserver leur individualité, mais, du fait de la structure du cristal, présenter des facteurs de dépolarisation variant de zéro jusqu'à des valeurs très élevées, ces dernières correspondant à ce que Jean Cabannes appelle « polarisation anomale ». Ici encore théorie et mesures s'accordent parfaitement. On doit même ajouter que cette analyse spectrale des cristaux a donné, sur leur structure, des renseignements que ne pouvaient fournir les rayons X; ces derniers sont en effet capables de fixer l'arrangement des ions dans un cristal, mais ne permettent pas, comme la diffusion, de mettre en évidence la déformation de ces ions dans le champ cristallin anisotrope.

Pour toutes les études précédentes, en particulier sur les gaz et vapeurs, dont la diffusion est faible, notre confrère avait été amené à faire étudier et réaliser des spectrographes de plus en plus lumineux, et l'idée lui vint tout naturellement de les appliquer à l'étude de la lumière du ciel nocturne, c'est-à-dire de la lumière diffusée par la haute atmosphère lorsque le soleil disparaît derrière l'horizon.

Cette étude extrêmement féconde, menée en collaboration avec Jean Dufay, l'a amené d'abord à identifier dans le spectre du ciel nocturne une raie verte et deux raies rouges imputables à l'oxygène atomique, diverses bandes de la molécule d'azote, y compris celles de Vegard-Kaplan qui apparaissent dans les aurores boréales, enfin les bandes caractéristiques des molécules CN et CH rencontrées dans le spectre des comètes.

Mais la découverte la plus remarquable a été l'identification d'une raie signalée en 1929 dans le ciel nocturne par un astronome américain et que Cabannes, en 1938, grâce à l'interféromètre Perot et Fabry attribue sans conteste au sodium.

Dans un domaine voisin, Jean Cabannes et ses élèves ont abordé avec un plein succès le problème de l'ozone atmosphérique, étudié antérieurement à Marseille par Fabry et Buisson. Tandis que ces derniers avaient porté leur étude sur la limitation du spectre solaire vers l'ultraviolet, du fait de l'absorption par l'ozone atmosphérique, Cabannes eut l'idée ingénieuse d'étudier la présence de cette ozone, non par l'observation directe du Soleil, mais en analysant la lumière du ciel nocturne. Cette lumière en provenance du soleil, mais diffusée par la haute atmosphère, montre nettement les bandes caractéristiques de l'ozone dans l'ultraviolet et permet, en outre de préciser l'altitude de la couche d'ozone, méthode actuellement employée dans plusieurs observatoires.

Dans cette lumière en provenance du zénith, il a pu également déceler, dans le spectre visible, les bandes de l'ozone découvertes par James Chappuis, bandes non observables dans le spectre solaire en raison de la faible absorption de l'ozone dans cette région du spectre, mais parfaitement visibles dans la lumière du ciel nocturne. La précision des mesures quantitatives effectuées sur ces bandes est si parfaite qu'on peut en déduire, non seulement un dosage de la quantité totale d'ozone, mais encore sa répartition, en fonction de l'altitude et de la saison, tous renseignements particulièrement intéressants pour l'étude de la formation de cette ozone dans la haute atmosphère.

Jusqu'à la veille de sa maladie, Jean Cabannes, s'est passionné pour cette étude du ciel nocturne, poursuivie d'abord au Pic du Midi, puis à l'Observatoire de Haute Provence; tout ce domaine, dont il a compris dès le début l'extrême importance pour l'étude de l'atmosphère terrestre, lui doit une contribution personnelle fondamentale; les premiers résultats obtenus par lui il y a plus de vingt-cinq années n'ont jamais été dépassés.

On ne peut qu'admirer la belle continuité montrée par notre regretté confrère dans toute son œuvre scientifique personnelle. Dans son enthousiasme pour la recherche il a su en outre entraîner de nombreux élèves qui tous, dans la suite, ont apporté une brillante contribution à la physique et à l'astronomie; nul plus que lui n'a manifesté à un plus haut degré toutes les qualités qui font la valeur d'un maître.

En marge de ses recherches, en dehors d'un enseignement magistral auquel il s'est toujours dévoué, Jean Cabannes a accepté, sans les rechercher, les charges les plus diverses chaque fois que l'intérêt de la science était en jeu. En des heures difficiles, il a assumé les fonctions de doyen de la Faculté des Sciences de Paris et celles de recteur suppléant; membre du Bureau des longitudes pendant de nombreuses années, il a été appelé à le présider en 1955 et 1956.

A diverses reprises, il a accepté la présidence de nombreuses Sociétés scientifiques; il était Membre du Conseil de plusieurs de nos grandes écoles. Jusqu'au seuil de la maladie qui devait l'emporter, il avait gardé d'étroits contacts avec de nombreux organismes scientifiques étrangers; avec un dévouement total il présidait aux échanges culturels d'étudiants, en particulier entre la Hollande et la France. La " Royal Society " de Londres l'avait appelé parmi ses membres. Il avait été le premier bénéficiaire du Prix des trois physiciens.

Avec lui disparaît un brillant physicien, un grand animateur et un maître dévoué et, pour beaucoup d'entre nous, un ami sûr, fidèle dans l'amitié.

A Madame Cabannes, sa fidèle compagne, dont la sollicitude à ses côtés ne s'est jamais ralentie au cours de sa longue et cruelle maladie, je tiens à apporter les vives condoléances de notre Assemblée. A elle, à ses enfants qui honorent grandement le nom de leur père, je voudrais dire toute la part que nous prenons à leur deuil.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Robert Courrier** fait hommage à l'Académie d'un fascicule contenant le texte des discours qu'il a prononcés au cours du Congrès National des Sociétés savantes, présidé par lui en 1958, à Aix-en-Provence.

M. **André Danjon** présente à l'Académie les *Procès-verbaux* de la 47[e] *session* du *Comité international des Poids et Mesures* tenue sous sa présidence du 29 septembre au 3 octobre 1958. Parmi les recommandations qui seront soumises en 1960 à la Conférence générale des Poids et Mesures, figure celle qui propose un nouvel étalon de longueur. Le même volume contient les Procès-verbaux du *Comité consultatif de Thermométrie* qui a siégé au mois de juin 1958.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Arnaud Denjoy** :

Sur les ensembles nommables et le fondement de l'Analyse mathématique I, par Motokiti Kondô.

M. le **Ministre de l'Industrie et du Commerce** demande l'avis de l'Académie au sujet du projet de décret sur les **Unités de mesure** et du **Tableau général des unités** de mesure légales, établis à la suite du rapport de M. Émile Barbieux, Ingénieur en chef des Instruments de mesure.

(Renvoi à une Commission composée de MM. **A. de Gramont**, **H. Villat**, **L. de Broglie**, **A. Caquot**, **E.-G. Barrillon**, **J. Pérès**, **A. Pérard**, **P. Chevenard**, **G. Darrieus**, **G. Ribaud**, **A. Danjon**, **M. Roy**, **F. Perrin**, **G. Darmois**, Membres de l'Académie, et de MM. **Émile Barbieux** et **Francis Viaud**.)

L'Académie est informée

— de l'Assemblée générale de la **Commission séricicole internationale** et de la 2[e] **Conférence technique séricicole internationale**, qui auront lieu en Espagne du 31 mars au 8 avril 1960;

— du V[e] **Congrès international de Biochimie** qui se tiendra à Moscou, du 10 au 16 août 1961.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Études de science musicale*, par Élie de Blavette.

2° École nationale supérieure d'Électrotechnique, d'Électronique et d'Hydraulique (Toulouse). Laboratoires d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle. *Travaux et Publications.*

3° *A study of the chemistry of some* Marasmius *species*, by GERD BENDZ (Thèse, Uppsala).

4° *Studies on the formation flow and outflow of aqueous humor*, by LENNART BERGGREN (id.).

5° *Contributions to the theory of the diophantine equation* $Ax^n - By^n = C$. by ADOLF AF EKENSTAM (id.).

6° Ciba Foundation Study group n° 3. *Cancer of the Cervix. Diagnosis of early forms*, in honour of Prof. Dr. C. Kaufmann.

7° Académie des sciences de Biélorussie. Institut des sciences géologiques. *Antropogenovye otlojenija Bielorussii* (*Sédiments anthropogènes* (*quaternaires*) *de Biélorussie*), par M. M. TSAPENKO et N. A. MAKHNATCH.

8° Id. Institut de Biologie. *Introdutsirovannye derev'ja i koustarniki v Bielorusskoï SSR* (*Introduction d'arbres et d'arbustes en Biélorussie*). Fascicule 1. (*Introduction de plantes arboricoles de la flore d'Extrême-Orient et des Pays de l'Asie Orientale*).

9° The Observatory. University of Minnesota. *A search for faint blue stars.* XVII. *Proper motions for* 101 *faint blue stars*, by WILLEM J. LUYTEN.

10° BOLESLAW SZCZENIOWSKI. *Solution of boundary problems in two-dimensional potential motion of incompressible perfect fluid.*

11° *Sveriges Statskalender för året* 1959, utgiven efter Kungl. Maj:ts nådigste förordnande av dess Vetenskapsakademi.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **ROBERT MAZET** est élu Correspondant pour la Section de Mécanique en remplacement de M. *Albert Thuloup*, décédé.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur des systèmes différentiels du second ordre dont l'intégrale générale est uniforme.* Note (*) de M. **René Garnier**.

1. Dans son *Cours d'Analyse mathématique* (¹), É. Goursat observe qu'en partant d'un système différentiel des Riccati généralisé :

$$Y' + aY + bZ + c - Y(a_2Y + b_2Z + c_2) = 0,$$
$$Z' + a_1Y + b_1Z + c_1 - Z(a_2Y + b_2Z + c_2) = 0,$$

et en lui appliquant une transformation de Cremona, on obtiendra un système différentiel dont la solution générale n'admet que des pôles comme singularités mobiles. Plus généralement, la question se pose de *former tous les systèmes* S,

$$\text{(S)} \qquad \begin{cases} \dfrac{dy}{dx} = f(y, z; x), \\[2mm] \dfrac{dz}{dx} = g(y, z; x). \end{cases}$$

birationnellement distincts, dont la solution générale a ses points critiques fixes. C'est là un problème difficile, que Goursat nous a signalé autrefois, et qui comprend comme cas très particulier celui que Painlevé (²), puis Gambier (³) ont résolu pour les équations du second ordre : par exemple, le système très simple

$$y' = z, \qquad z' = 6y^2 + x$$

est identique à l'équation (I), qui définit une fonction méromorphe, irréductible aux transcendantes classiques, et qui a été découverte par Painlevé. Il serait intéressant de savoir si les systèmes S peuvent définir des transcendantes uniformes, irréductibles aux fonctions classiques, et ne rentrant pas dans la classification de Painlevé.

Or, la résolution du problème posé tout à l'heure conduit à poser *le même problème pour les systèmes* S *dont les seconds membres sont homogènes en y et z et indépendants de x.* C'est ce problème dont nous indiquerons la solution dans la Note actuelle.

2. Montrons d'abord comment on est amené à se poser le second

problème. Écrivons (S) sous la forme

$$\frac{dy}{dx}=\frac{\sum_0^M P_i(y,z;x)}{\sum_0^N R_j(y,z;x)},\qquad \frac{dz}{dx}=\frac{\sum_0^M Q_i(y,z;x)}{\sum_0^N R_j(y,z;x)},$$

les P_i, Q_i, R_j étant des polynomes homogènes en y, z, d'ordres i, i, j, à coefficients analytiques en x, holomorphes pour $x=x_0$. Supposons $M>N+1$ et remplaçons x, y, z par $x_0+\alpha^{M-N-1}X$, Y/α, Z/α; si l'on fait tendre α vers zéro, le système-limite doit avoir son intégrale générale uniforme. Or, ce système s'écrit, après un changement de notations :

$$(1)\qquad \frac{dy}{dx}=P(y,z),\qquad \frac{dz}{dx}=Q(y,z),$$

P et Q étant des fonctions homogènes de y et z, d'ordre m. Nous admettrons d'ailleurs que m puisse être $\leqq 0$ et nous laisserons de côté le cas $m=1$, où le problème se ramène à l'intégration d'une équation de Riccati; la solution, quand elle est uniforme, s'exprime alors en fonction rationnelle de x, ou au moyen de $e^{\rho(x)}$, $e^{\rho(e^x)}$ [$\rho(u)$, fonction rationnelle de u].

3. Pour $m\neq 1$ on intègre (1) en posant $P(1,v)=P$, $Q(1,v)=Q$, $Q-vP=R$,

$$(2)\qquad z=vy$$

et l'on trouve

$$(3)\qquad v'=Ry^{m-1},$$

$$(4)\qquad v''=v'^2 f(v),$$

avec

$$f(v)=\frac{R'}{R}+(m-1)\frac{P}{R}\qquad \left(R'=\frac{dR}{dv}\right);$$

les formules (4), (3), (2) donnent l'intégrale générale de (1) — qui se déduit d'ailleurs aussitôt d'une intégrale particulière quelconque. Comme $v(x)$ doit être uniforme, (4) doit s'intégrer ([1]) par une équation de Briot et Bouquet

$$v'=A\prod_{\nu=1}^{4}(\alpha_\nu v-\beta_\nu)^{1-\frac{1}{p_\nu}}$$

(α_ν, β_ν, nombres fixes; A, constante arbitraire); les entiers p_ν coïncident avec l'une des colonnes du tableau :

(T)

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
p_1..........	1	p	∞	2	3	2	2	2
p_2..........	1	$-p$	∞	2	3	4	3	2
p_3..........	1	1	1	∞	3	4	6	2
p_4..........	1	1	1	1	1	1	1	2

et l'on constate que dans tous les cas $[(\alpha_i v - \beta_i)/(\alpha_j v - \beta_j)]^{1/p_{ij}}$ est uniforme, p_{ij} étant le p. g. c. d. de p_i et p_j (ou un entier quelconque pour $p_i = \infty = p_j$). Par une transformation linéaire sur y et z, c'est-à-dire par une transformation homographique, on peut prendre $\alpha_2 = 0$ dans II et III, $\alpha_3 = 0$ dans IV à VII, $\alpha_4 = 0$ dans VIII, ce qui nous permettra de simplifier notablement l'énoncé des résultats. Cela étant, on obtiendra tous les systèmes (1) à solution uniforme en déterminant dans chacun des huit cas précédents (et pour p_ν fini) une solution en entiers (k_ν, μ_ν) des équations

$$(1 - k_\nu) p_\nu + \mu_\nu (m - 1) = 1,$$

(ce qui exige que $m - 1$ soit premier à $p_1, \ldots, p_4$); puis on prendra

$$\mathrm{R} = \prod_{h=1}^{\mathrm{N}} (v - a_h)^{(m-1)n_h} \prod_{\nu=1}^{4} (\alpha_\nu v - \beta_\nu)^{k_\nu},$$

les a_h, les entiers n_h ($>$, $<$ ou $= 0$) et N étant quelconques. On déterminera P par la relation

$$\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{R}} = -\sum_{h=1}^{\mathrm{N}} \frac{n_h}{v - a_h} - \sum_{\nu=1}^{4} \frac{\mu_\nu \alpha_\nu}{p_\nu (\alpha_\nu v - \beta_\nu)},$$

on aura $\mathrm{Q} = v\mathrm{P} + \mathrm{R}$ et l'intégrale générale de (1) résultera de

$$y = \prod_{h=1}^{\mathrm{N}} (v - a_h)^{-n_h} \prod_{\nu=1}^{4} (\alpha_\nu v - \beta_\nu)^{-\frac{\mu_\nu}{p_\nu}}, \qquad z = vy;$$

d'après une remarque antérieure et *d'après le choix spécial des* α_ν, les radicaux sont uniformes en x, quels que soient d'ailleurs les entiers μ_ν; il en est donc de même de y et z. D'après les propriétés des équations de Briot et Bouquet la solution de (1) sera une fonction rationnelle de x (cas I et II), de e^x (cas III et IV) ou une fonction elliptique de x (cas V à VIII). A deux choix différents de (k_ν, μ_ν), mais à un même choix des p_ν et de m correspondent deux systèmes (1) différents; mais on passe de l'un à l'autre par une transformation birationnelle sur y et z, et les systèmes (1) se répartissent ainsi en *classes* de systèmes birationnellement identiques (dans le cas VIII on doit ajouter qu'une même classe ne comprend que des systèmes pour lesquels les birapports des $\alpha_\nu : \beta_\nu$ ont la même valeur). Chaque système possède une *intégrale première algébrique*; il existe ainsi, dans le plan (y, z), une famille continue de ∞^1 courbes de genre 0 ou 1, qui admettent une représentation paramétrique uniforme propre au moyen de $y(x)$ et $z(x)$.

4. Il y a intérêt à déterminer si dans une même classe de systèmes (1) il en est dont les seconds membres sont des *polynomes* (homogènes) de degré m en y et z. On est conduit aux systèmes suivants, auxquels il faut

ajouter tous ceux qui s'en déduisent par une substitution linéaire sur y et z :

$$\mathrm{I}_1. \quad \begin{cases} y' = 2yz, \\ z' = y^2 + z^2; \end{cases}$$

$$\mathrm{I}_2. \quad \begin{cases} y' = 2yz, \\ z' = z^2; \end{cases}$$

$$\mathrm{I}_3. \quad \begin{cases} y' = y^2 z^{m-2}, \\ z' = 0; \end{cases}$$

$$\mathrm{I}_4. \quad \begin{cases} y' = z^m, \\ z' = 0; \end{cases}$$

$$\mathrm{I}_5. \quad \begin{cases} y' = yz, \\ z' = z^2; \end{cases}$$

$$\mathrm{II}_1. \quad \begin{cases} y' = (1+ps)\,y^{r+1}z^s \\ z' = (1-pr)\,y^r z^{s+1} \end{cases} \qquad (r+s+1=m)$$

[r et s premiers entre eux; p déterminé par une équation $\mu r + (\mu - p)\,s = 1$; μ entier].

$$\mathrm{II}_2. \quad \begin{cases} y' = y^2, \\ z' = \dfrac{1-p^2}{4}\,y^2 + z^2; \end{cases}$$

$$\mathrm{III}_1. \quad \begin{cases} y' = yz(y-z)^{m-2}, \\ z' = yz(y-z)^{m-2}; \end{cases}$$

$$\mathrm{III}_2. \quad \begin{cases} y' = sy^{r+1}z^s, \\ z' = -\,ry^r z^{s+1}; \end{cases}$$

$$\mathrm{IV}. \quad \begin{cases} y' = yz(y^2 - z^2)^q, \\ z' = y^2(y^2 - z^2)^q, \end{cases} \qquad (m = 2q+2);$$

$$\mathrm{V}. \quad \begin{cases} y' = 2zy^{q+1}(y^2 - z^2)^q, \\ z' = (3y^2 - z^2)\,y^q(y^2 - z^2)^q, \end{cases} \qquad (m = 3q+2);$$

$$\mathrm{VI}. \quad \begin{cases} y' = zy^{2q+1}(y^2 - z^2)^q, \\ z' = (2y^2 - z^2)\,y^{2q}(y^2 - z^2)^q, \end{cases} \qquad (m = 4q+2);$$

$$\mathrm{VII}. \quad \begin{cases} y' = (-3y + 5z)\,y^{q+1}z^{3q}(y-z)^{2q}, \\ z' = (3y - z)\,y^q z^{3q+1}(y-z)^{2q}, \end{cases} \qquad (m = 6q+2).$$

La formation d'intégrales premières des systèmes précédents est facile; elle fournit une seconde méthode d'intégration de ces systèmes.

Une transformation birationnelle change I_1 en II_2 (où $p = 1$); I_2 et I_3 sont des cas particuliers de II_1; I_4 se déduit de I_3 par la transformation birationnelle $y = -\mathrm{Y}^{-1}$, $z = \mathrm{Z}$ et I_5 se déduit de I_2 par $y = \mathrm{YZ}$, $z = \mathrm{Z}$. Enfin III_2 est un cas-limite de II_1. On voit que, sauf dans le cas de II_2, spécial à $m = 2$ (et de I_1 qui s'y ramène) m peut prendre une infinité de valeurs.

5. Dans le cas de $m = 2$ on obtient ainsi, en plus de II_1, II_2 et des systèmes qui s'y ramènent, les systèmes suivants :

Intégration.

$$s_{\mathrm{III}} \begin{cases} y' = yz, \\ z' = yz, \end{cases} \qquad \rho' = \mathrm{A}\rho, \qquad y = \frac{\mathrm{A}}{1-\rho}, \qquad z = \frac{\mathrm{A}\rho}{1-\rho}.$$

$$s_{\text{IV}}\begin{cases} y'=y^2 z, \\ z'=y^2, \end{cases} \qquad \wp'^2=A(1-\wp^2), \qquad y=\frac{A}{\wp'}, \qquad z=\frac{A\wp}{\wp'}.$$

$$s_{\text{V}}\begin{cases} y'=z^2, \\ z'=y^2, \end{cases} \qquad 3t'^2=4At^3-1, \qquad y=\frac{t'+1}{2t}, \qquad z=\frac{t'-1}{2t}.$$

$$s_{\text{VI}}\begin{cases} y'=\ y^2+3z^2, \\ z'=3y^2+z^2, \end{cases} \qquad t'^2=2(At^4-1), \qquad y=\frac{t'-2}{4t}, \qquad z=\frac{t'+2}{4t}.$$

$$s_{\text{VII}}\begin{cases} y'=y(5z-y), \\ z'=z\ (y-z), \end{cases} \qquad 3t'^2=A(t^3+1), \qquad y=-\frac{A}{2tt'}, \qquad z=-\frac{t'}{2t}.$$

6. Le problème analogue concernant *les systèmes du troisième ordre*, dont les seconds membres sont des fonctions rationnelles homogènes des fonctions inconnues y, z, t, à coefficients constants, est plus ardu. On peut établir que, parmi les systèmes de cette nature, il en existe dont l'intégrale s'exprime, soit par les fonctions élémentaires (fonctions rationnelles de x, de e^x, fonctions telles que e^{x^n}, e^{e^x}, fonctions elliptiques), soit par les fonctions fuchsiennes ou kleinéennes.

(*) Séance du 9 novembre 1959.
(1) T. II, 7e éd., Paris, Gauthier-Villars, 1949, p. 565.
(2) *Acta Math.*, 25, 1902, p. 1.
(3) *Acta Math.*, 33, 1910, p. 1.
(4) *Bull. Soc. Math. Fr.*, 28, 1900, p. 214.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Méthode de décoration des surfaces de cristaux ioniques. Application à l'étude des dislocations et des défauts ponctuels des halogénures alcalins.* Note (*) de MM. **Claude Sella**, **Pierre Conjeaud** et **Jean-Jacques Trillat**.

Une connaissance précise de la microgéométrie des surfaces cristallines se révèle de plus en plus essentielle dans l'étude de nombreux phénomènes physicochimiques. Le microscope électronique utilisé par réflexion donne une bonne représentation d'une surface avec une résolution qui peut atteindre 250 Å. Les techniques d'observation par transmission à partir d'empreintes directes (carbone, carbone-platine, etc.) ont une résolution très supérieure (20 Å dans les cas les plus favorables) mais ne permettent toutefois pas de distinguer les accidents d'une surface à l'échelle atomique.

Au cours d'une étude de la germination et de la croissance épitaxique de films minces obtenus par condensation sous vide de faisceaux d'atomes d'or sur des faces de clivages de cristaux ioniques, nous avons observé que les germes métalliques se fixent sélectivement sur les marches de clivage et de glissement, sur les dislocations et défauts de la surface à l'échelle atomique, révélant ainsi des détails invisibles jusqu'alors par les méthodes classiques de la microscopie électronique.

La présente Note a pour but de décrire les observations faites sur des cristaux de NaCl, KCl, KBr, au moyen de cette nouvelle méthode de décoration. La technique expérimentale, déjà signalée dans une série de communications antérieures [1] est simple : elle consiste à vaporiser sous vide un film très mince d'or sur une face (001) d'halogénure, obtenue par clivage d'un monocristal synthétique. Pendant la condensation de l'or, le cristal support d'halogénure est chauffé à des températures variables entre 20 et 550° C. Les germes d'or qui se sont formés à sa surface sont alors enrobés dans un film de carbone vaporisé sous vide. Après dissolution du cristal support, le film de carbone contenant les germes d'or est examiné par transmission en microscopie et microdiffraction électroniques.

On observe ainsi que les microcristaux d'or condensés sur support froid (20°) ne présentent pas d'orientation cristallographique préférentielle et sont distribués au hasard, formant un film discontinu sans cohésion. Le facteur de condensation du métal est élevé (voisin de 1) quelle que soit l'épaisseur du film. La mobilité superficielle des atomes d'or est pratiquement nulle au cours de la condensation. Si l'on chauffe le support, cette mobilité augmente fortement et le facteur de condensation diminue conformément à la théorie de Frenkel [2]. Il s'établit, en effet, un équilibre statistique entre la vapeur métallique et la phase condensée, la condensation étant alors très semblable au phénomène d'adsorption classique gaz-solide. Dans ces conditions, les germes métalliques ont des formes géométriques (carrés ou rectangles-triangles ou hexagones) et se fixent

sélectivement sur les accidents de la surface qu'ils sont ainsi susceptibles de révéler en dessinant des figures complexes et variées (*fig.* 1 à 10). Dans le cas des halogénures étudiés, cet effet de « décoration » est maximum pour une température du cristal-support voisine de 400°. L'analyse des figures ainsi obtenues permet de distinguer :

1. *Les germes fixés sur les marches de clivage et de glissement.* — La plupart des marches de clivage ont des directions parallèles principalement à [110], plus rarement à [100], et sont visibles au microscope électronique sur des répliques directes du cristal. Leur hauteur est facilement mesurable au moyen de la méthode d'ombrage. La décoration à l'or de ces marches montre qu'elles sont en fait formées de nombreux microgradins élémentaires (*fig.* 1 et 2).

En déterminant le nombre de ces gradins élémentaires et la hauteur totale de la marche, on constate que chaque gradin a *une hauteur moyenne de* 3 Å, et qu'en conséquence la *plupart des lignes dessinées par les germes d'or définissent des gradins monoatomiques.*

Les marches de glissement sont en général décorées par une seule ligne parallèle à [100] qui représente l'intersection du plan (100) et d'un plan (110) dans un glissement du type (110), [110].

2. *Les germes fixés sur les dislocations du cristal.* — Ils dessinent des figures dont le nombre s'accroît dès que la température de chauffage du cristal d'halogénure est suffisante pour permettre la montée et l'émergence de dislocations. D'autre part, à ces températures (400°) l'évaporation thermique du cristal n'est pas négligeable, ce qui permet d'observer de nombreuses marches d'évaporation, monoatomiques, dont les contours sont directement liés aux systèmes de dislocations du cristal.

La technique de décoration révèle par exemple des boucles de dislocations isolées (*fig.* 7), ainsi que de nombreuses sources du type Frank-Read (*fig.* 3). Elle permet de suivre les interactions élastiques, attractions, répulsions, rotations et intersections des dislocations émises par différentes sources (*fig.* 3 à 6).

3. *Les germes fixés au hasard, en dehors des accidents géométriques (gradins ou dislocations) du cristal.* — Ces germes, comme ceux fixés sur les lignes de décoration, sont en épitaxie avec le cristal support. Leur nombre dépend essentiellement de la nature et de la température du support ainsi que de la durée de la condensation. L'étude de l'influence de ces trois facteurs permet de penser que *les germes distribués au hasard prennent naissance sur*

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 à 7. — Décoration à l'or d'un clivage de KCl chauffé à 400°.
Fig. 1 et 2 (G × 60 000); fig. 3 à 6 (G × 25 000); fig. 7 (G × 40 000).
Fig. 8. — Coalescence intergranulaire sur KCl à 400° (G × 200 000).
Fig. 9. — Clivage de KCl décoré à l'or (à 400°) (G × 25 000).
Fig. 10. — Réseau de dislocation de KCl (à 550°) (G × 600).
N. B. — Les flèches indiquent la direction [100] du cristal d'halogénure.

PLANCHE I.

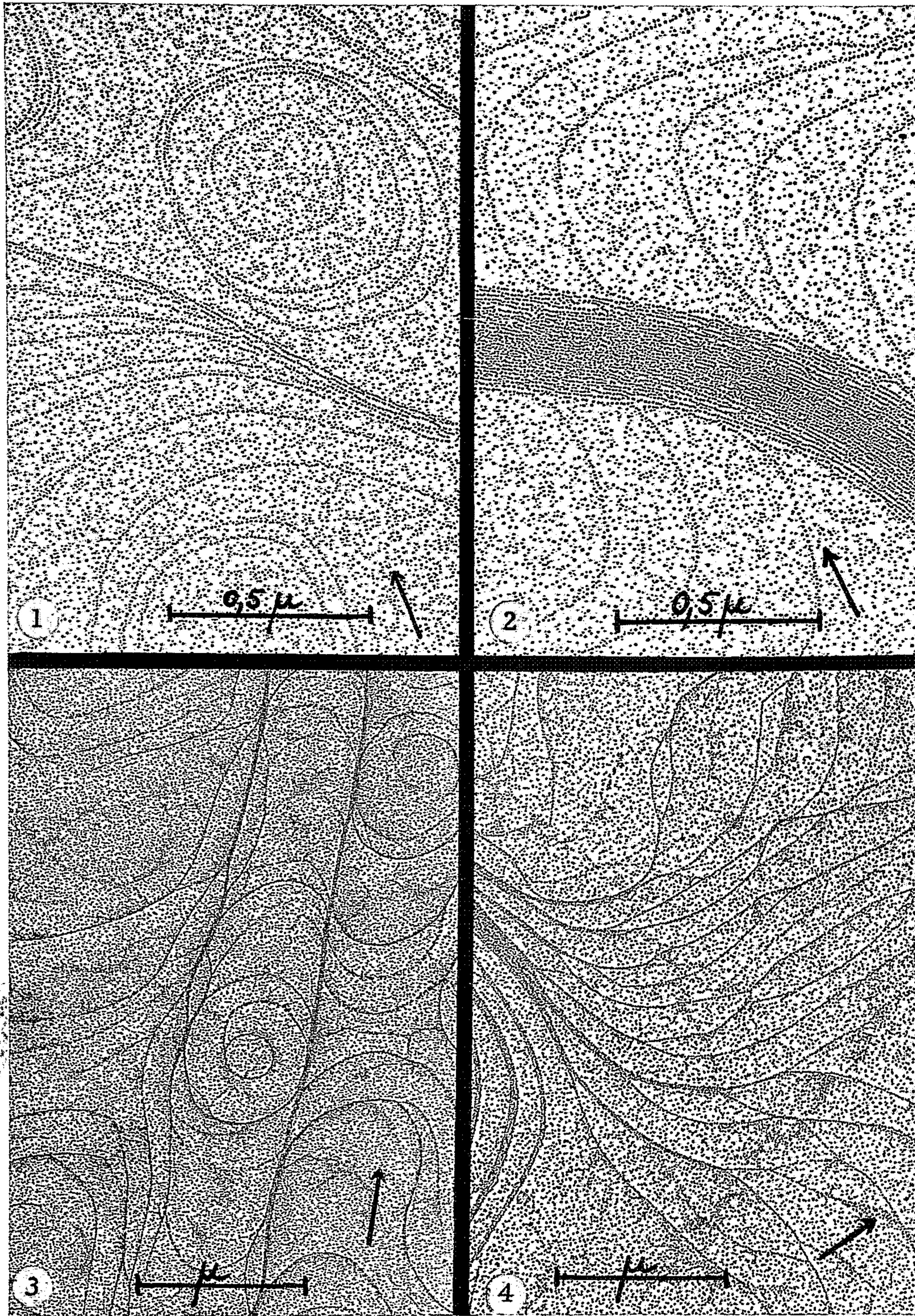
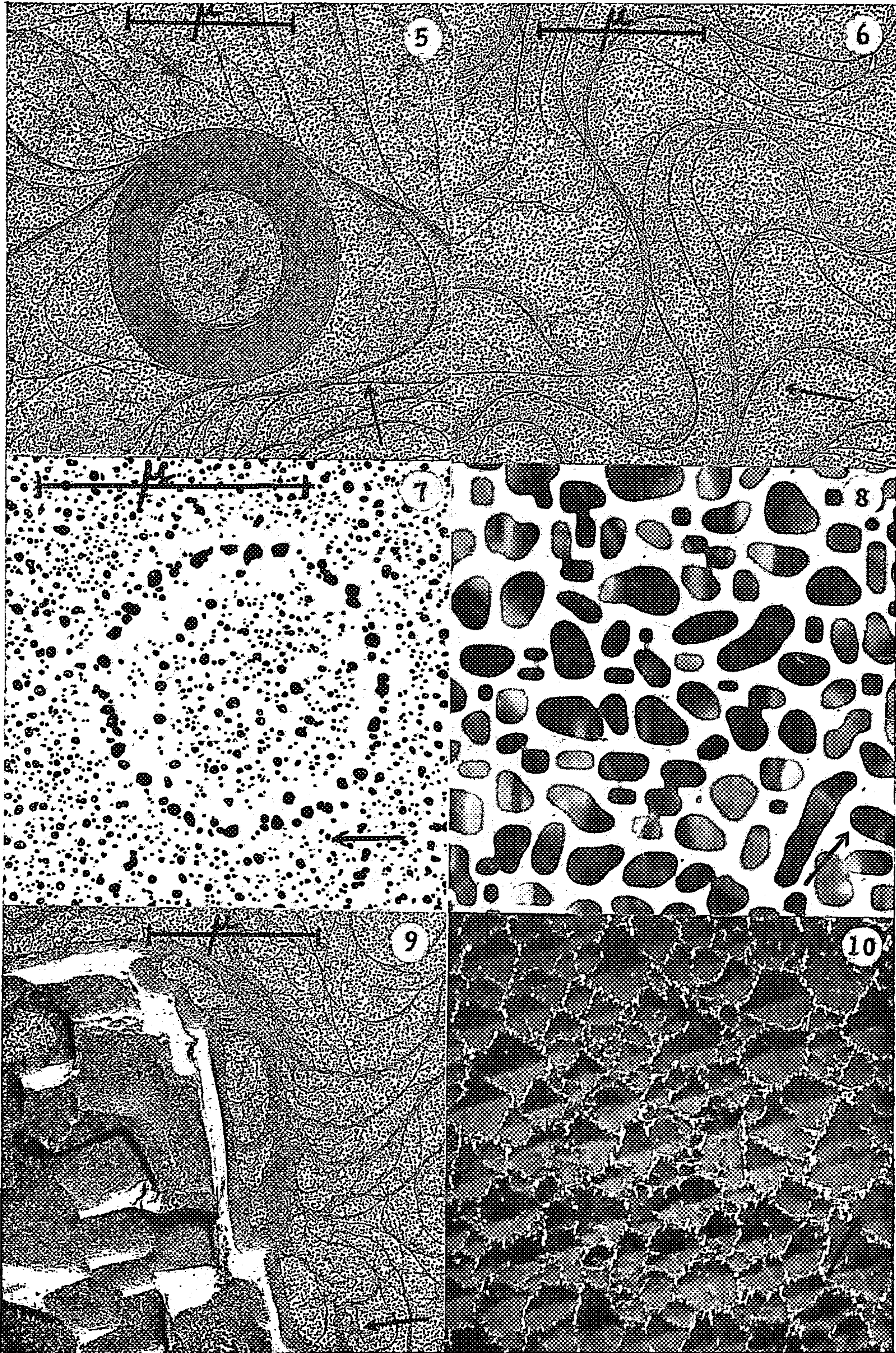


PLANCHE II.



les défauts ponctuels qui diffusent et viennent s'annuler à la surface du cristal.

En effet, le nombre de germes qui se forment par centimètre carré pendant un temps et à une température donnés, sur les différents halogénures, se relie directement au coefficient de diffusion des anions du cristal correspondant. Aux températures où nous opérons (entre 350 et 550°) cette diffusion se fait par un mécanisme de paires de lacunes ([3]). La concentration en lacunes, évaluée par différentes méthodes, est à 400° de l'ordre de 10^{15} par centimètre cube, ce qui donne en surface une densité de 10^{10} par centimètre carré. Or le nombre de germes observés à la surface des cristaux est précisément de l'ordre de 10^{10} à 10^{11} par centimètre carré.

D'autre part, pour un halogénure donné, à une température donnée, la fréquence des germes fixés au hasard augmente avec la durée de la condensation. En outre, dans le cas d'une vaporisation très lente (15 mn), les germes qui se forment tout au début sur les défauts ponctuels présents sur la surface, se développent pendant toute la durée de la condensation et ont ainsi des dimensions beaucoup plus grandes que les germes formés sur les défauts qui atteignent la surface en fin de condensation. Il en résulte une augmentation avec la durée de la condensation, de la fréquence des germes et de l'étalement de la distribution de leurs dimensions (*fig.* 7).

Certaines anomalies de condensation tendent également à confirmer notre hypothèse de germination sur les défauts ponctuels. C'est ainsi que, dans le cas de clivages présentant des régions perturbées formées d'une juxtaposition de microblocs monocristallins de dimensions comprises entre 0,2 et 0,5 μ (*fig.* 9), on observe sur ces petits cristaux une condensation beaucoup plus intense que sur les plages monocristallines de grande étendue. Cette densité plus élevée de germes, peut se relier au fait que l'autodiffusion des anions polarisables est fortement accélérée dans les champs de force asymétriques qui règnent au voisinage de la surface des cristaux, le coefficient d'autodiffusion variant dans le même sens que le rapport surface/volume.

Quand les dimensions et la densité des germes deviennent suffisamment grandes, les microcristaux d'or se soudent les uns aux autres en donnant naissance à des cristaux beaucoup moins géométriques et présentant de nombreux défauts d'empilement dans les plans (111). Ces défauts d'empilement se traduisent sur l'image électronique par des lignes d'extinction parallèles aux directions [110] (*fig.* 8). Les figures de décoration, visibles au stade initial de l'adsorption-nucléation du métal sont très vite masquées dès qu'apparaissent les phénomènes de coalescence intergranulaires, c'est-à-dire quand l'épaisseur moyenne du film augmente.

Les observations précédentes étaient relatives à des condensations sur cristaux d'halogénures chauffés à 400°. Si l'on chauffe ces cristaux à des températures supérieures (550°), les mécanismes de diffusion s'accélèrent

et les déplacements et les interactions des dislocations conduisent rapidement à la formation d'un réseau géométrique de dislocations (réseau de Frank) particulièrement stable. Le phénomène, visible en microscopie optique, se traduit par l'apparition à la surface du cristal, d'un réseau à maille carrée, ou plus exactement d'un réseau de pyramides à base carrée plus ou moins bien formées (les côtés des carrés étant parallèles aux directions [100] du cristal). La fixation de l'or sur un tel cristal chauffé à 550° se fait alors uniquement sur ces réseaux carrés de dislocations comme le montre la figure 10 où les grains d'or sont représentés en blanc. Ceci signifie qu'à 550° l'énergie de liaison des atomes d'or avec le cristal d'halogénure est plus élevée sur les réseaux de dislocations que sur les autres défauts ou accidents microgéométriques de la surface.

Cette nucléation préférentielle sur les réseaux de dislocations est très générale et ne se produit pas seulement au cours de la condensation de vapeurs métalliques. L'un de nous (4) a en effet pu montrer que lorsqu'on dépose une goutte d'une solution très diluée de polyéthylène à la surface d'un cristal d'halogénure présentant un réseau de dislocations analogue à celui de la figure 10, l'adsorption et la nucléation épitaxique des cristaux de polymère se font essentiellement sur les réseaux de dislocations. Cette observation permet d'aborder sous un jour nouveau l'étude et l'interprétation de phénomènes importants tels que la photosensibilisation des cristaux d'halogénures d'argent et dans le domaine de la synthèse des polymères, celui de la catalyse stéréospécifique hétérogène sur halogénures métalliques.

Conclusion. — L'étude de la condensation de faisceaux atomiques sur les surfaces cristallines permet d'apporter, sur le mécanisme de l'adsorption, de la nucléation et de la croissance des films minces, des renseignements infiniment plus riches que ceux fournis par les méthodes physicochimiques indirectes. Elle constitue, en outre, une méthode élégante de décoration permettant de révéler des accidents et défauts superficiels des cristaux, à l'échelle atomique, qui échappaient jusqu'à présent à l'examen par les méthodes classiques de la microscopie électronique.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) C. Sella et P. Conjeaud, Communication à la Société française de Minéralogie-Cristallographie, 17 avril 1958); *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 81, n° 4, 1958, p. xxxiv; Communication à la Société chimique de France, 23 mai 1958; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 7, 1958, p. 917. C. Sella, P. Conjeaud et J.-J. Trillat, *Congrès international de Microscopie électronique*, Berlin, septembre 1958, Communication n° 12-02, Springer Verlag (sous presse). P. Conjeaud et C. Sella, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1680.

(2) J. Frenkel, *Z. Phys.*, 26, 1924, p. 117.

(3) J. A. Morrison et R. Rudham, *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, p. 402.

(4) C. Sella (Travaux non publiés).

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Analogies du fluor et de l'oxygène observées dans leurs complexes par spectrographie infrarouge.* Note (*)
de MM. **Jean Lecomte, Clément Duval** et M[lle] **Colette Wadier.**

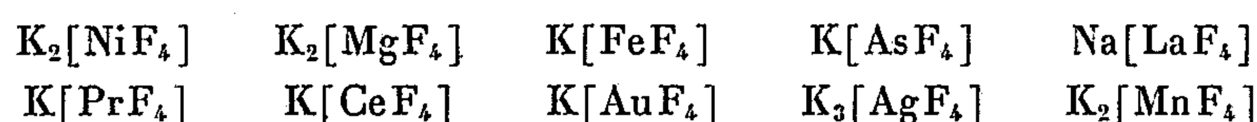
Quelques sels minéraux renfermant un ion complexe de la forme MF_4 possèdent une structure tétraédrique comme les perchlorates et les sulfates. On trouve, dans ce travail, quelques analogies de plus entre l'oxygène et le fluor mais il ne faut pas généraliser; d'autres fluorures complexes auxquels l'analyse chimique attribue aussi une structure en MF_4 ne répondent pas au schéma tétraédrique.

La théorie de Werner prévoit, pour les molécules ou ions de la forme MX_4, une représentation plane, l'atome M étant disposé au centre et les atomes X aux sommets d'un carré. Cette conception a déjà donné lieu à des critiques, surtout en ce qui touche le nombre des isomères prévus et réellement trouvés; elle est sans doute trop rigide. Lorsque X désigne le chlore, le brome ou l'iode,. la spectrographie infrarouge semble prouver, jusqu'ici que des ions complexes comme $[Au\,Cl_4]^-$, $[Pt\,Cl_4]^-$, $[Hg\,I_4]^-$, etc., présentent un schéma plan; mais lorsqu'il désigne du *fluor* il paraît plus conforme aux faits d'adopter un schéma tétraédrique ainsi que l'avait déjà annoncé une Note préliminaire de deux d'entre nous ([1]) sur une étude partielle du borofluorure de potassium $K[BF_4]$.

On sait qu'un groupement à cinq masses vibrantes du type MO_4 (par exemple, l'ion SO_4^{--} des sulfates) disposées, l'une M au centre de gravité, les autres O aux sommets d'un tétraèdre régulier, possède quatre modes de vibration distincts, un simple ν_1, un double dégénéré δ_{12}, un triplement dégénéré ν_{234} dit de valence, un triplement dégénéré δ_{345} dit de déformation dont seuls les deux derniers sont actifs en infrarouge. (La notation de Herzberg indique, pour ces vibrations, respectivement : ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4.) Dans la région 6-15 μ (prisme en chlorure de sodium), seule la fréquence ν_{234} s'observe; les cations associés restent « transparents »; on peut aussi trouver quelques bandes de combinaison et des harmoniques. Dans la région 15-38 μ (prisme en bromure de césium), on observe la fréquence δ_{345}, soit unique, soit dédoublée, soit détriplée avec, assez souvent, une bande due à la rotation gênée de l'eau qui vient souiller les produits.

Précisément, dans le cas du borofluorure de potassium, nous avions trouvé, dans la région 6-15 μ, une bande forte à 990 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence et une autre faible à 1 535 cm^{-1} assimilée à la combinaison $\delta_{345} + \nu_{234}$; on en déduit approximativement $\delta_{345} = 545\ cm^{-1}$ (nous ne disposions pas de prisme en bromure de césium à l'époque) mais de Lattre ([2]) a effectivement mesuré cette fréquence à 523 cm^{-1}. Nous avons alors cherché à élargir ce résultat, et à voir s'il était confiné au cas du bore, en vue de trouver un moyen analytique puissant pour distinguer entre sel double et complexe, dans les cas où les méthodes ordinaires de la

analogues, auxquels on attribue les formules respectives :


$K_2[NiF_4]$ $K_2[MgF_4]$ $K[FeF_4]$ $K[AsF_4]$ $Na[LaF_4]$
$K[PrF_4]$ $K[CeF_4]$ $K[AuF_4]$ $K_3[AgF_4]$ $K_2[MnF_4]$

ont été préparés en adoptant les modes opératoires de leurs auteurs; mais les produits obtenus n'ont pas fourni de spectre. Quoique l'analyse chimique soit correcte, on peut en déduire, soit que ces corps sont des sels doubles, soit qu'ils aient une formule plane ou soit encore qu'ils appartiennent à un autre ordre de complexe. Ainsi, le dérivé quadratique de nickel serait du type hexacoordonné avec un octaèdre déformé (Balz et Plieth) [13]; remarquons que le fait se produit aussi avec l'aluminium, mais les deux formes tétraédrique et octaédrique sont superposées; quant au complexe de magnésium, sa déliquescence empêche pratiquement tout examen par infrarouge.

Les nombres d'ondes mesurés sur les complexes annoncés se rangent (en cm^{-1}) dans le tableau ci-dessous :

	A.	B.	C.	D.
$K[BF_4]$......	519,7 (aF)	532,1 (F)	–	1035 (F), 1054 (f)
$K_2[BeF_4]$.....	350,8 (aF)	383,5-394 (aF)	–	769,5 (F), 819,5 (f), 832,5 (f)
$K_2[ZnF_4]$.....	427,5 (aF)	481 (F)	–	749,5 (F)
$K_2[CoF_4]$.....	435,5 (aF)	481 (F)	–	746,5 (F)
$(NH_4)_2[CuF_4]$.	446,6 (aF)	471,3 (F)	–	821 (aF), 1415 (F)
$K[AlF_4]$......	393,8 (f)	532,1 (aF)	480,3 (F), 645,5 (TF)	746,5 (F)
$K[SbF_4]$.....	481,6 (aF)	549,7 (F)	–	747,5 (F)

Ce tableau, que nous aurions désiré plus riche en composés, nous permet de faire les attributions et les remarques suivantes :

1° La colonne B contient les fréquences δ_{345} de déformation et la colonne D les fréquences ν_{234} de valence accompagnées de bandes faibles dans le cas des complexes de bore et de béryllium; il s'agit sans doute d'une levée de dégénérescence ou, d'une manière moins vraisemblable, de la présence d'une trace d'impureté. La bande forte 1 415 cm^{-1} de la colonne D, qui paraît aberrante, est une fondamentale de l'ion ammonium.

2° Dans le cas du complexe d'aluminium, on voit (colonne C) que le spectre se complique de deux bandes fortes que nous attribuons au modèle octaédrique discuté par l'un de nous [14] dans un Ouvrage récent. Brosset [9] a montré d'ailleurs que l'aluminium possédait toujours une coordinence égale à six, et que quatre des six atomes de fluor, qui forment chaque octaèdre, sont partagés avec un octaèdre voisin.

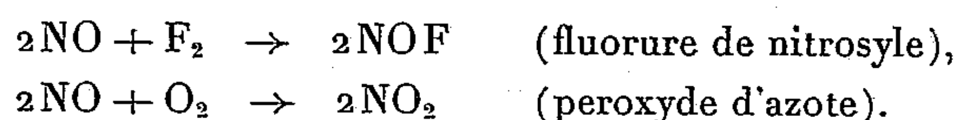
3° Quoique tous ces complexes soient anhydres (analyse chimique et thermogravimétrique), quoique nous ayons pris tous les soins désirables dans la confection des cuves, la vibration triplement dégénérée de déformation (bande en général forte et très marquée) est toujours accompagnée d'une bande large assez forte ou faible (colonne A), qu'on pourrait attribuer

chimie restent impuissantes. Sa généralisation est due à l'analogie profonde que présentent, sur de nombreux points, le fluor et l'oxygène.

On connaît déjà, dans le cas des corps simples eux-mêmes, le grand pouvoir oxydant, la similitude des rayons atomiques r, des points de fusion P et des points d'ébullition É (Pauling et Huggins) [3] :

	Fluor.	Oxygène.
r(Å).................	0,64	0,66
F(°C).................	—217,96	—218,81
É(°C).................	—187,92	—182,7

Le fluorure d'hydrogène et l'eau ont essentiellement la même constante diélectrique 83,6 à 0° C, d'où une aptitude à dissoudre les substances minérales et à les ioniser. La grande chaleur dégagée par la combinaison $F_2 + H_2$ est à l'origine de la réalisation d'un chalumeau permettant 4 200° K sous une pression totale d'une atmosphère (Priest et Grosse) [4], battant le record du chalumeau oxhydrique. Nombreuses sont les réactions chimiques parallèles :



$2NO + F_2 \rightarrow 2NOF$ (fluorure de nitrosyle),

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ (peroxyde d'azote).

On signale un grand nombre de cas d'isomorphisme; par exemple NH_4BF_4 et $BaSO_4$ avec $(NH_4)_2BeF_4$, $CdBF_4.8/3\ H_2O$ et $CdSO_4.8/3\ H_2O$. L'anion $[BeF_4]^{--}$ donne, par analyse aux rayons X (Mukkerjee) [10], la même structure et les mêmes dimensions que SO_4^{--}. Dans les aluns, le sulfate alcalin peut être remplacé par un béryllium-tétrafluorure et l'on connaît au moins 26 minéraux, dans lesquels le fluor et l'oxygène se remplacent isomorphiquement; le cas est bien connu chez les apatites.

Nous avons préparé, en suivant les méthodes de leurs auteurs, un assez grand nombre de dérivés minéraux susceptibles de renfermer le groupe MF_4. Seuls les suivants nous ont fourni un spectre d'absorption infrarouge, entre 300 et 1 500 cm^{-1}, soit à l'état de poudre sèche, soit à l'état de poudre imprégnée de nujol. Nous nous sommes servis de deux spectromètres Perkin-Elmer, l'un à double faisceau, équipé au bromure de césium, l'autre à simple faisceau, muni d'un prisme de chlorure de sodium.

Borofluorure de potassium...........	$K[BF_4]$	Berzelius [6]
Béryllofluorure de potassium.........	$K_2[BeF_4]$	Lebeau [5]
Zincofluorure de potassium...........	$K_2[ZnF_4]$	Poulenc [8]
Cobaltofluorure de potassium.........	$K_2[CoF_4]$	De Schulten [7]
Cuprofluorure d'ammonium..........	$(NH_4)_2[CuF_4]$	Von Helmolt [12]
Aluminofluorure de potassium........	$K[AlF_4]$	Brosset [9]
Antimoniofluorure de potassium......	$K[SbF_4]$	Byström [11]

On peut prévoir d'autres dérivés, puisque l'acide fluorhydrique, acide faible, possède un grand pouvoir complexant. En fait, les composés

à la rotation gênée de l'eau, à moins qu'une levée toujours possible de dégénérescence aboutisse à une nouvelle série de bandes.

4° La vibration triplement dégénérée de valence, dans le cas du complexe de cuivre, est fortement déplacée à 821 cm^{-1} par rapport à celle des autres complexes qui sont des sels de potassium; mais dans le cas du cuivre, nous n'avons pas réussi à garder un dérivé potassique stable; il y a dans ce déplacement une influence probable du groupement ammonium, qui n'est pas transparent comme nous l'avons vu. On peut aussi admettre que la bande de 821 cm^{-1}, déjà observée dans cette région, est tout simplement causée par la rotation gênée de l'ammoniac, ce qui remet en question la structure du sel complexe fluoré du cuivre, mais, d'ores et déjà, il y a lieu de penser que le schéma plan et carré de Werner pour les complexes tétracoordonnés n'est pas général.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) C. Duval et J. Lecomte, *Bull. Soc. Chim.*, 14, 1947, p. 1057.
(2) A. de Lattre, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1180.
(3) L. Pauling et M. L. Huggins, *Z. Kryst.*, 87, 1934, p. 205.
(4) H. F. Priest et A. V. Grosse, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1947, p. 431.
(5) P. Lebeau, *Ann. Chim. Phys.*, [7], 16, 1899, p. 489.
(6) J. Berzelius, *Pogg. Ann.*, 2, 1824, p. 123.
(7) A. de Schulten, *Comptes rendus*, 152, 1911, p. 1261.
(8) C. Poulenc, *Comptes rendus*, 116, 1893, p. 581.
(9) C. Brosset, *Z. anorg. Chem.*, 239, 1938, p. 301.
(10) P. L. Mukkerjee, *Current Sc.*, 3, 1934, p. 66.
(11) A. Byström, S. Bäcklund et K. A. Wilhelmi, *Arkiv Kemi.*, 4, 1952, p. 175.
(12) H. von Helmolt, *Z. anorg. Chem.*, 3, 1893, p. 115.
(13) D. Balz et K. Plieth, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 545.
(14) J. Lecomte, *Spectroscopie dans l'Infrarouge* dans *Handbuch der Physik*, 26, Springer, Berlin, 1959, p. 766.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne et École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur certains théorèmes d'isomorphisme pour les demi-groupes.* Note de M. **Pierre Lefebvre**, présentée par M. Joseph Pérès.

Application des théorèmes généraux d'isomorphisme de P. Dubreil au cas d'un demi-groupe admettant un groupe avec zéro comme image homomorphe. Exemples de demi-groupes dans lesquels les sous-demi-groupes normaux unitaires forment un treillis complet modulaire.

Nous appliquons aux demi-groupes certains théorèmes d'isomorphisme démontrés par P. Dubreil pour un groupoïde quelconque ([2]).

Dans tout ce qui suit, D représente un demi-groupe avec ou sans zéro, S un sous-demi-groupe réflectif unitaire propre de D, Z son résidu supposé non vide, $\mathfrak{T}$ l'équivalence associée à l'homomorphisme appliquant D sur le groupe avec zéro, $\overline{G} = \overline{G}^\star \cup \{\overline{o}\} = D/S$.

1. Lemme 1.1. — *Pour qu'un complexe* U *de* D *ait pour image dans l'homomorphisme considéré un sous-groupe* $\overline{U}$ *de* $\overline{G}^\star$, *il faut et il suffit que l'une des conditions* (F), (G) *suivantes soit vérifiée :*

$$(F)\qquad u, u'\in U,\quad x\in D,\quad u'x\in S \Rightarrow \exists u_1\in U,\quad ux\equiv u_1\ (\mathfrak{T});$$

$$(G)\quad \begin{cases} (G_1)\ \ u, u'\in U \Rightarrow \exists u_1\in U, & uu'\equiv u_1\ (\mathfrak{T}),\\ (G_2)\ \ \forall u\in U, \quad \exists u'\in U & \text{tel que}\ uu'\in S.\end{cases}$$

Lemme 1.2. — *Si* $\overline{U}$ *est un sous-groupe de* $\overline{G}^\star$, *l'image inverse* U′ *de* $\overline{U}$ *est un sous-demi-groupe unitaire de* D *contenant* S *et ne coupant pas* Z.

Lemme 1.3. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que l'image* $\overline{U}$ *d'un complexe* U *vérifiant* (G_1) *et* (G_2) *soit un sous-groupe invariant de* $\overline{G}^\star$ *est que l'une des conditions équivalentes suivantes soit vérifiée :*

$$(H)\qquad \exists u\in U,\quad a, b\in D,\quad ab\equiv u\ (\mathfrak{T})\Rightarrow \exists u'\in U,\quad ba\equiv u'\ (\mathfrak{T}),$$
$$(H')\qquad \exists u\in U,\quad a.\ b\in D,\quad abu\in S \Rightarrow \exists u'\in U,\quad bau'\in S.$$

Théorème 1.1. — *Si* U *est un sous-demi-groupe réflectif de* D *vérifiant* (G_2) *et la condition*

$$(G_3)\qquad \forall s\in S,\quad sS\cap U\neq\varnothing,$$

l'image homomorphe de U *est un sous-groupe invariant de* $\overline{G}^\star$.

Lemme 1.4. — *Si* $\overline{U}$ *est un sous-groupe invariant de* $\overline{G}^\star$, *l'image inverse* U′ *de* $\overline{U}$ *est un sous-demi-groupe réflectif unitaire de* D *contenant* S *et ne coupant pas* Z ([4]).

2. Lemme 2.1. — *Si un complexe* U *de* D *vérifie la condition* (G_2), *l'extension saturée* U′ *de* U *modulo* $\mathfrak{T}$ *est l'ensemble des* $x \in D$ *vérifiant la condition*

$$\text{(A)} \qquad \exists u \in U, \quad s \in S \quad \text{tels que} \quad ux = s.$$

Lemme 2.2. — *Tout sous-demi-groupe unitaire d'un côté contenant* S *et ne coupant pas* Z *est unitaire de l'autre côté, donc unitaire.*

Lemme 2.3. — *Si un complexe* U *de* D *vérifie les conditions* (G_1) *et* (G_2), *l'extension saturée* U′ *de* U *modulo* $\mathfrak{T}$ *est le plus petit sous-demi-groupe unitaire (à gauche, à droite ou bilatère) de* D *contenant* S *et* U. *Nous posons* $U' = \overline{S \cup U}$.

Lemme 2.4. — *Si* U *est un sous-demi-groupe réflectif de* D *vérifiant* (G_2) *et* (G_3), $U' = \overline{S \cup U}$ *est le plus petit sous-demi-groupe réflectif unitaire de* D *contenant* S *et* U.

Si, de plus, U *est unitaire,* U′ *peut être défini par la condition* (B) *équivalente à* (A) :

$$\text{(B)} \qquad x \in U' \Leftrightarrow \exists u' \in U, \quad s' \in S, \quad s'x = u'.$$

3. Soit en utilisant les théorèmes généraux de P. Dubreil, soit directement, on démontre alors :

Lemme 3.1. — *Si* $\mathcal{R}$ *est une équivalence dans* D, *régulière d'un côté et contenant* $\mathfrak{T}$, *la classe* U *modulo* $\mathfrak{T}$ *contenant* S *est un sous-demi-groupe unitaire de* D *ne coupant pas* Z; $\mathcal{R}$ *coïncide avec l'équivalence principale du même côté définie par* U [1] *et est simplifiable de ce côté sur* D — Z.

Théorème 3.1. — *Les ensembles suivants sont isomorphes (au sens des ensembles ordonnés) : l'ensemble des équivalences* $\mathcal{R}$ *de* D, *régulières d'un côté et contenant* $\mathfrak{T}$, *l'ensemble des sous-demi-groupes unitaires* U *de* D *contenant* S *et ne coupant pas* Z *et l'ensemble des sous-groupes* $\overline{U}$ *de* $\overline{G}^*$.

Lemme 3.2. — *Si* $\mathcal{R}$ *est régulière,* U *est réflectif, et réciproquement.*

Théorème 3.2 (Premier théorème d'isomorphisme). — *Il existe un isomorphisme d'ensembles ordonnés entre l'ensemble des sous-groupes invariants* $\overline{U}$ *de* $\overline{G}$ *et celui des sous-demi-groupes réflectifs unitaires* U *de* D *contenant* S *et ne coupant pas* Z. *De plus,* D/U *et* $\overline{G}/\overline{U}$ *sont des groupes avec zéro isomorphes :*

$$D/U \simeq \overline{G}/\overline{U}.$$

Théorème 3.3. — *Dans un demi-groupe quelconque, les sous-demi-groupes réflectifs unitaires contenant* S *et ne coupant pas* Z *forment un treillis complet modulaire. L'élément nul de ce treillis est* S; *l'élément universel est* D — Z.

Théorème 3.4. — *Si un demi-groupe* D *admet un sous-demi-groupe normal unitaire minimum, l'ensemble des sous-demi-groupes normaux unitaires forme un treillis complet modulaire.*

4. Théorème 4.1. — *Si* W *est un sous-demi-groupe de* D, *l'équivalence d'homomorphisme* $\mathfrak{T}_W$ *restreinte à* W *est régulière, l'extension saturée* W′

de W *par* $\mathfrak{T}$ *est un sous-demi-groupe et l'on a les isomorphismes*

(1) $$W/\mathfrak{T}_W \simeq W'/\mathfrak{T}_{W'} \simeq \overline{W} \simeq \overline{W'}.$$

Théorème 4.2 (Second théorème d'isomorphisme). — *Soit* W *un sous-demi-groupe de* D *tel que le sous-demi-groupe* $U = W \cap (D - Z)$ *vérifie la condition* (G_2); *soient* U' *et* W' *les extensions saturées de* U *et de* W *modulo* $\mathfrak{T}$.

1° $U/\mathfrak{T}_U = U/S \cap U$; $U'/\mathfrak{T}_{U'} = U'/S$; $W/\mathfrak{T}_W = W/S \cup W$; $W'/\mathfrak{T}_{W'} = W'/S$;

2° U' *est le plus petit sous-demi-groupe unitaire de* D *contenant* S *et* U, $U' = \overline{S \cup U}$ *et l'on a l'isomorphisme de groupes :*

$$U/S \cap U \simeq \overline{S \cup U}/S;$$

3° $W' = U' + Z$, *et l'on a l'isomorphisme de groupes avec zéro :*

$$W/S \cap W \simeq W'/S.$$

5. Théorème 5.1. — *Dans un demi-groupe simple à idempotents, ou dans un demi-groupe inversé et rectangulaire* (3) :

1° *Les sous-demi-groupes réflectifs unitaires sont nets, donc normaux unitaires.*

2° *Ils forment une famille de Moore, donc un treillis complet* $\mathfrak{T}$;

3° *Il existe un sous-demi-groupe normal unitaire minimum, qui est le sous-demi-groupe normal unitaire* $\overline{E}$ *engendré par l'ensemble* E *des idempotents. A* $\overline{E}$ *correspond un groupe homomorphe à* D *maximum;*

4° *Le treillis* $\mathfrak{T}$ *est modulaire.*

Théorème 5.2. — *Les propriétés* 2°, 3° *et* 4° *du théorème précédent sont vraies pour un demi-groupe admettant à la fois des complexes nets à droite minimaux et des complexes nets à gauche minimaux (donc, en particulier, pour un demi-groupe fini).*

Théorème 5.3. — *Dans un demi-groupe* D *inversé, rectangulaire et globalement idempotent, on a* $E = \overline{E}$.

(1) P. Dubreil, *Algèbre*, I, 2e éd., *Cahiers scientifiques*, Gauthier-Villars, Paris.

(2) P. Dubreil, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 239.

(3) G. Thierrin, *Bull. Classe des Sciences Acad. Roy. de Belgique*, 41, 1955, p. 83-92.

(4) M. P. Dubreil me signale (provisoirement dans le cas $Z = \emptyset$), les propositions suivantes, un peu plus précises : 1° L'image inverse U d'un sous-groupe $\overline{U}$ de $\overline{G}$ est un sous-demi-groupe fort, net, unitaire contenant le noyau S de l'homomorphisme; 2° Pour que $\overline{U}$ soit invariant dans $\overline{G}$, il faut et il suffit que U soit symétrique dans D ou encore que $\mathcal{R}_{U'}$ soit régulière à gauche.

TOPOLOGIE. — *Groupes de Riesz.* Note (*) rectificative de M. **Marc Zamansky**, transmise par M. Jean Leray.

Le résultat énoncé dans la Note *Groupes de Riesz* (*Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2933) est inexact.

Il doit être remplacé par le suivant : pour qu'un groupe de Riesz semi-normé dont l'ensemble des éléments positifs est fermé, soit complet il faut et il suffit que toute suite monotone bornée soit convergente.

La construction de l'intégrale de Daniell par complétion (*Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3393) est valable moyennant quelques modifications de détail.

Les résultats antérieurs (*Théorie de l'intégration, Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2882 et 3009) sont valables.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *A propos de la méthode de Graeffe.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons le polynome entier à coefficients réels

$$f(z) = z^n + a_1 z^{n-1} + \ldots + a_{n-1} z + a_n.$$

On sait qu'une valeur approchée de son zéro réel de plus grand module, si toutefois il en existe un, peut être obtenue de la manière suivante : on forme le polynome admettant pour zéros les puissances $2k^{\text{ième}}$ (k entier) de ceux de $f(z)$. Pour des valeurs élevées de l'entier k, une valeur approchée du module du zéro envisagé est la racine arithmétique $2k^{\text{ième}}$ de la somme des zéros du polynome ainsi formé.

Pour calculer cette somme, on pourrait songer à former les matrices puissances successives entières de la matrice A, de forme bien connue, qui admet pour valeurs caractéristiques les zéros de $f(z)$. La considération de la trace de ces matrices permet de résoudre le problème envisagé. Dans le cas général, ce procédé conduit à de longs calculs; toutefois, nous voulons signaler que pour certains polynomes lacunaires de la forme

$$\varphi(z) = z^n + a_p z^{n-p} + \ldots + a_{n-1} z + a_n,$$

il est d'une application particulièrement simple.

Supposons $p > n/2$. Dans cette hypothèse, on peut établir facilement que la matrice A^{2p} a pour trace

$$pa_p^2.$$

Ainsi, pour des valeurs élevées de p ($n/2 < p < n$), on obtiendra immédiatement une valeur approchée du zéro réel de plus grand module de $\varphi(z)$, en calculant l'expression

$$\sqrt[2p]{pa_p^2}.$$

Pour les polynomes remplissant les conditions précédentes, cette remarque permet un dégrossissage rapide de la valeur du zéro réel de plus grand module.

Soit, par exemple, le polynome

$$\varphi(z) = z^{13} - z^2 - z - 1.$$

Nous avons ici $p = 11 > 13/2$. La méthode est valable. Le zéro réel de plus grand module a donc pour valeur approchée

$$\sqrt[22]{11} \approx 1,115.$$

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la continuité d'une transformation intégrale des fonctions caractéristiques.* Note (*) de M. **Alain Ruegg**, présentée par M. Georges Darmois.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons donné des résultats concernant la transformation par intégration d'un ensemble continu de fonctions caractéristiques (f. c.). Nous nous proposons ici d'étudier la continuité de cette transformation par rapport à la convergence des f. c. et des fonctions de répartition (f. r.) correspondantes.

Admettons à cet effet que $c_1 < c_2 < \ldots < c_p$ $(p \geqq 0)$ soient des valeurs réelles, et que $f_m(t, \omega)$ $(m = 1, 2, \ldots; -\infty < t < +\infty; -\infty < \omega < +\infty)$ soit une fonction complexe telle que : 1° $\{f_m(t, \omega)\}$ est pour tout $\omega \neq c_k (k=1,\ldots,p)$ une suite de f. c. convergeant vers une f. c. $f(t, \omega)$ et 2° $f_m(t, \omega)$ une fonction mesurable B pour tout m et t. Par $F_m(x, \omega)$ et $F(x, \omega)$ $(-\infty < x < +\infty)$, nous désignons les f. r. correspondant à $f_m(t, \omega)$ et $f(t, \omega)$. Soit enfin $\{G_n(\omega)\}$ $(n = 1, 2, \ldots; -\infty < \omega < +\infty)$ une suite de f. r. tendant (en loi) vers une f. r. $G(\omega)$ de façon que les valeurs $c_k (k = 1, \ldots, p)$ soient des points de continuité pour tous les $G_n(\omega)$ ainsi que pour $G(\omega)$.

Sous ces conditions, les intégrales

$$h_{m,n}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_m(t, \omega)\, dG_n(\omega), \tag{1}$$

$$h(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t, \omega)\, dG(\omega), \tag{2}$$

$$H_{m,n}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_m(x, \omega)\, dG_n(\omega), \tag{3}$$

$$H(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, \omega)\, dG(\omega), \tag{4}$$

existent et représentent selon le théorème 2 de ([1]) respectivement des f. c. et des f. r. Le théorème suivant donne des conditions suffisantes pour la convergence des $h_{m,n}(t)$ vers $h(t)$ et des $H_{m,n}(x)$ vers $H(x)$.

Théorème 4. — *Si : a. $f_m(t, \omega)$ est pour tout m et t une fonction continue pourvu que $\omega \neq c_k (k = 1, \ldots, p)$, et si : b. la convergence des $f_m(t, \omega)$ vers $f(t, \omega)$ est pour chaque t uniforme dans tout intervalle fini $[\omega', \omega'']$ qui ne contient pas de valeur c_k, on a*

$$\lim_{\substack{m\to\infty \\ n\to\infty}} h_{m,n}(t) = \lim_{m\to\infty} \lim_{n\to\infty} h_{m,n}(t) = \lim_{n\to\infty} \lim_{m\to\infty} h_{m,n}(t) = h(t)$$

et

$$\lim_{\substack{m\to\infty \\ n\to\infty}} H_{m,n}(x) = \lim_{m\to\infty} \lim_{n\to\infty} H_{m,n}(x) = \lim_{n\to\infty} \lim_{m\to\infty} H_{m,n}(x) = H(x).$$

Remarque. — Les exemples suivants montrent que ce théorème ne reste pas vrai si l'on supprime l'une des deux conditions a et b.

a. Soit $p = 0$, $f_m(t, \omega) = e^{it[\Psi(\omega)+1/m]}$ où $\psi(\omega)$ est 1 ou 0 selon que $\omega = 0$ ou $\omega \neq 0$, et posons $G_n(\omega) = e_{1/n}(\omega)$, où $e_a(\omega) = 1$ ou 0 selon que $\omega > a$ ou $\omega \leqq a$.

b. Soit $p = 0$, $f(t) \not\equiv 1$ une f. c., et posons $f_m(t, \omega) = f\{t[\omega m/(\omega^2 m^2 + 1)]\}$ et $G_n(\omega) = e_{1/n}(\omega)$.

Exemples. — Désignons par $\{f_m(t)\}$ une suite de f. c. convergeant vers une f. c. $f(t)$, et par $F_m(x)$ et $F(x)$ les f. r. correspondantes. On vérifie aisément que les trois exemples suivants remplissent les conditions du théorème 4.

1. $p = 0$, $f_m(t, \omega) = f_m(t)\, e^{it\omega}$, et par conséquent $F_m(x, \omega) = F_m(x - \omega)$. (Il en résulte que $h_{m,n}(t) = f_m(t)\, g_n(t)$ et que $H_{m,n}(x) = F_m(x) \star G_n(x)$, où $g_n(t)$ est la f. c. de $G_n(\omega)$ et $\star$ le signe du produit de convolution.)

2. $p = 0$, $f_m(t, \omega) = f_m(t, \omega)$, et

$$F_m(x, \omega) = \begin{cases} F_m\left(\dfrac{x}{\omega}\right) & \text{si } \omega > 0, \\ e_0(x) & \text{si } \omega = 0, \\ 1 - F_m\left(\dfrac{x}{\omega} + 0\right) & \text{si } \omega < 0. \end{cases}$$

3. $p = 1$, $c_1 = 0$, $f_m(t, \omega) = f_m(t/\omega)$ et

$$F_m(x, \omega) = \begin{cases} F_m(x, \omega) & \text{si } \omega > 0, \\ 1 - F_m\left(\dfrac{x}{\omega} + 0\right) & \text{si } \omega < 0. \end{cases}$$

La notion de « variable aléatoire » permet l'interprétation suivante de ces trois cas spéciaux. Soient x_m et y_n $(m, n = 1, 2, \ldots)$ pour chaque paire d'indices (m, n) deux variables aléatoires indépendantes, et désignons par $F_m(x)$ et $G_n(y)$ leurs f. r. respectives. Supposons de plus que les deux suites $\{F_m(x)\}$ et $\{G_n(y)\}$ convergent vers deux f. r. $F(x)$ et $G(y)$. Alors, les $H_{m,n}(x)$, définis par (3) dans chacun des trois cas précédents, représentent successivement les f. r. des trois variables aléatoires $x_m + y_n$, $x_m \cdot y_n$ et x_m/y_n, et le théorème 4 affirme que ces f. r. tendent vers l'expression (4) évaluée successivement pour les trois définitions de $F_m(x, \omega)$ que nous venons de donner.

Dans le cas 1, cet énoncé se vérifie d'ailleurs immédiatement à l'aide des f. c.; une démonstration directe du cas 3 a été donnée par J. H. Curtiss [2].

Un résultat réciproque, permettant de déduire la convergence des $G_n(\omega)$ de celle des $F_m(x)$ et des $H_{m,n}(x)$ n'est pas valable sous des conditions aussi générales que celles du théorème 4. Il existe cependant l'énoncé suivant concernant le cas spécial 1.

THÉORÈME 5. — *Si* $F_m(x)$ *converge vers* $F(x)$, *et si* $H_{m,n}(x) = F_m(x) \star G_n(x)$ *converge vers* $H(x) = F(x) \star G(x)$ où, $G(x)$ *est associé à une f. c. analytique, alors* $G_n(x)$ *converge vers* $G(x)$.

Un résultat analogue peut être donné dans le cas 2, si l'on remplace $G(x)$ par $e_0(x)$, et pourvu que $F(x) \neq e_0(x)$.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 494.

(2) *Ann. Math. Stat.*, 12, 1941.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Hélice carénée, théorie et calcul analogique de l'effet d'un jet mince annulaire au bord de fuite.* Note (*) de M. **Thoai-Sum Luu**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Un volet fluide annulaire, obtenu par soufflage au bord de fuite du carénage, provoque un effet de striction ou d'évasement de la veine à la sortie de l'écoulement interne. Cet effet peut être utilisé pour agir sur la grandeur de la vitesse de courant au droit de l'hélice et, en particulier, pour maintenir la condition d'adaptation à divers régimes.

2. L'hélice est supposée à circulation constante dans la condition d'adaptation, et peut être assimilée à un disque de discontinuité de pression, soit Δp_0. Dans le cadre de la théorie linéarisée la pression en amont de l'hélice est donnée par : $p = -\rho V_0 u + p_0$ et dans la zone aval cylindrique formant le sillage par $p = -\rho V_0 u + p_0 + \Delta p_0$, où u est la composante axiale de la vitesse de perturbation et V_0 la vitesse de l'écoulement général. Le fluide étant supposé parfait, irrotationnel et incompressible et le mouvement permanent et de révolution, l'écoulement peut être défini par son potentiel des vitesses de perturbation $\varphi(x, y)$, fonction harmonique à symétrie axiale et régie par les conditions aux limites suivantes :

a. A travers le disque d'hélice OM qui se trouve vers le milieu du carénage, φ'_x est continu, toutefois il y a discontinuité de φ.

b. Si le carénage est constitué par le profil rectiligne parallèle à l'axe Ox, la condition de glissement sur AF et AF' s'écrit $\varphi'_y = 0$.

c. Considérons maintenant un jet mince issu du bord de fuite F; désignons respectivement par V_j, Θ et δQ_j sa vitesse et sa direction à la sortie et son débit par unité de longueur de fente; sa condition d'équilibre s'écrit [1] $p_+ - p_- = \delta Q_j\, V_j/\mathcal{R}$ sur FI. En remplaçant la courbure $1/\mathcal{R}$ du jet par $-\varphi''_{xy}/V_0$ et en tenant compte des expressions qui donnent la pression à l'intérieur et à l'extérieur du sillage de l'hélice, nous obtenons

$$-\rho V_0 (\varphi_x^{+\prime} - \varphi_x^{-\prime}) - \Delta p_0 = -\frac{\delta Q_j V_j}{V_0} \varphi''_{xy}. \tag{1}$$

En introduisant le coefficient de quantité de mouvement

$$C_\mu = \frac{2\,\delta Q_j V_j}{\rho V_0^2 R}$$

et en intégrant par rapport à x et compte tenu de la condition qui fixe la direction du jet en F ($\varphi'_y = V_0 \Theta$), il vient finalement

$$\varphi^+ - \varphi^- = \frac{C_\mu R}{2} (\varphi'_y - V_0 \Theta) + \frac{\Delta p_0}{\rho V_0} (x_F - x) + (\varphi^+ - \varphi^-)_F. \tag{2}$$

d. A l'infini ($p = p_0$) en dehors du sillage de l'hélice, on a grad $\varphi = 0$; dans le sillage (section I'N) on a $\varphi'_x = \Delta p_0/\rho V_0$.

Il peut être commode de décomposer φ en φ_1 et φ_2 tel que φ_1 et φ_2 remplissent les conditions suivantes sur FI :

$$\varphi_1^- - \varphi_1^- = \frac{C_\mu R}{2}(\varphi'_{1y} - V_0\Theta) + (\varphi_1^+ - \varphi_1^-)_F, \tag{3}$$

$$\varphi_2^+ - \varphi_2^- = \frac{C_\mu R}{2}\varphi'_{2y} + \frac{\Delta p_0}{\rho V_0}(x_F - x) + (\varphi_2^+ - \varphi_2^-)_F. \tag{4}$$

Ces deux fonctions doivent satisfaire les conditions suivantes : leurs dérivées normales sont nulles sur AF et AF′; à travers OM, elles sont discontinues; à l'infini en dehors du sillage de l'hélice, leurs gradients sont nuls; dans le sillage (section I′N) : $(\varphi'_{1x})_\infty = 0$ et $(\varphi'_{2x})_\infty = \Delta p_0/\rho V_0$.

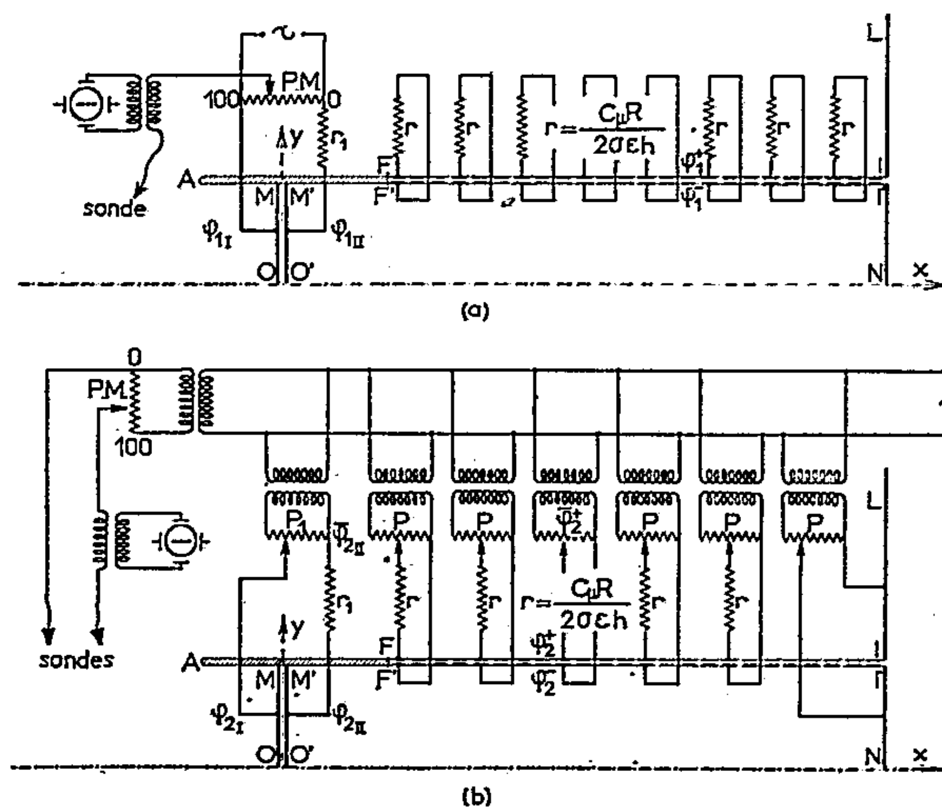


Fig. 1.

3. La solution du problème est obtenue par la méthode des analogies rhéoélectriques en identifiant φ_1 ou φ_2 au potentiel électrique d'une cuve à fond incliné. La coupure AFI est matérialisée par une plaque en plexiglass, les parties AF et AF′ sont isolantes ($\varphi'_y = 0$), les parties FI et F′I′ sont recouvertes de petites électrodes de hauteur h et de largeur ε en vis-à-vis. Le disque de l'hélice est figuré par une plaque portant les électrodes OM et O′M′. Enfin les parties IL et I′N de la cuve sont recouvertes d'électrodes.

4. *Représentation analogique de* φ_1. — La figure 1 *a* représente le montage électrique. Sur les parties FI et F′I′ on doit vérifier la condition (3) écrite en potentiel électrique :

$$\varphi_1^+ - \varphi_1^- = \frac{C_\mu R}{2}\,\frac{1}{\sigma\varepsilon h}\,\frac{\varphi_1^+ - \varphi_1^-}{r} - \frac{C_\mu R}{2}V_0\Theta + (\varphi_1^+ - \varphi_1^-)_F, \tag{5}$$

σ étant la conductivité de l'eau. Si l'on prend $r = C_\mu R/2\sigma\varepsilon h$ et fixe l'angle de soufflage Θ par $V_0\Theta = 2(\varphi_1^+ - \varphi_1^-)_F/C_\mu R$, la condition (5) est satisfaite. La survitesse φ'_{1x} dans le plan OM définie par $F(C_\mu) = \varphi'_{1x}/V_0\Theta$ est déduite

du calcul analogique par

(6) $$F(C_\mu) = \frac{C_\mu}{r_1 \sigma h} \frac{\varphi_{1\text{I}}}{(\varphi_1^+ - \varphi_1^-)_F}.$$

La figure 2 représente la variation de $F(C_\mu)$ pour un carénage de $c/2R = 1$.

5. *Représentation analogique de* φ_2. — La figure 1 *b* représente le montage électrique. Sur les parties FI et F′I′ on doit vérifier la condition (4) écrite en potentiel électrique :

(7) $$\varphi_2^+ - \varphi_2^- = \frac{C_\mu R}{2} \frac{1}{\sigma \varepsilon h} \frac{\varphi_2^+ - \overline{\varphi}_2^+}{r} + \frac{\Delta p_0}{\rho V_0}(x_F - x) + (\varphi_2^+ - \varphi_2^-)_F.$$

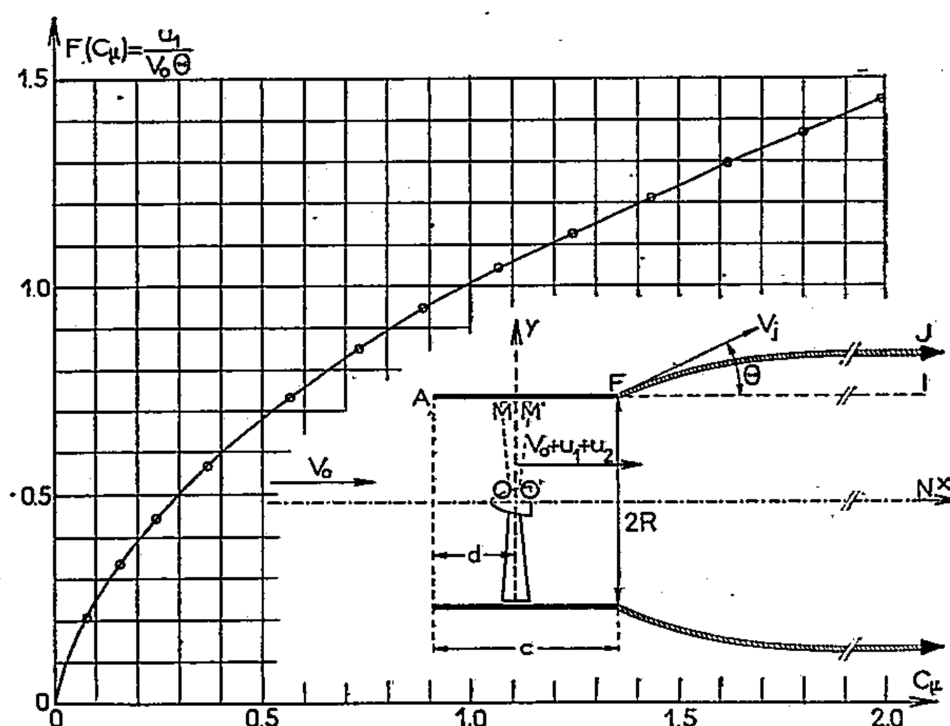


Fig. 2.

En jouant sur la discontinuité de φ_2 à travers OM, il est possible d'imposer $(\varphi_2^+ - \varphi_1^-)_F = 0$; on prend $r = C_\mu R/2\sigma\varepsilon h$ et choisit $\varphi_2^- - \overline{\varphi}_2^+ = \Delta p_0 (x - x_F)/\rho V_0$; la condition (7) est vérifiée. La survitesse correspondante φ'_{2x} définie par $G(C_\mu) = \varphi'_{2x} \rho V_0 / \Delta p_0$ est déduite du calcul analogique par

(8) $$G(C_\mu) = \frac{2}{\sigma R h} \frac{\varphi_{2\text{II}} - \overline{\varphi}_{2\text{II}}}{r_1} \frac{x - x_F}{\varphi_2^- - \overline{\varphi}_2^+}.$$

Les résultats ont montré que $G(C_\mu)$ était pratiquement égal à l'unité pour un carénage de $c/2R = 1$ (même résultat que pour un carénage indéfini).

6. En définitive, la vitesse du fluide au droit de l'hélice est donnée par

(9) $$V = V_0 + V_0 \Theta F(C_\mu) + \frac{\Delta p_0}{\rho V_0} G(C_\mu).$$

En agissant sur Θ ou sur C_μ, il est possible d'asservir la vitesse V, et donc de maintenir une condition d'adaptation de l'hélice.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) L. Malavard, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2440.

HYDRAULIQUE. — *Application de la cuve rhéographique à la mise en évidence de deux types d'écoulement d'infiltration à travers une digue perméable à faces verticales.* Note (*) de MM. **Sébastien Gerber** et **Pierre Pilod**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'analogie électrique permet de déterminer une valeur critique du niveau aval définissant l'apparition du suintement.

Considérons, dans le plan de la variable complexe, $z = x + iy$ l'écoulement d'infiltration à travers une digue à parois verticales reposant sur un fond imperméable horizontal et le transformé de cet écoulement dans le plan du potentiel complexe [1]

$$f(z) = \varphi + i\psi.$$

Nous supposons *a priori* qu'il n'existe pas de discontinuité entre la surface libre et le niveau aval.

La transformation étant conforme, on retrouve la pente de la surface libre dy/dx sous la forme de la tangente de l'angle de la droite $\psi = q$ avec les courbes $y =$ Cte du plan f.

La surface libre doit satisfaire à la condition physique évidente :

$$\frac{dy}{dx} \leqq 0.$$

Si le potentiel φ_2 (c'est-à-dire le niveau aval H_2) diminue, φ_1 (et donc H_1) étant maintenu constant, nous obtenons dans le plan transformé f trois catégories de relevés.

Figure 1 : dy/dx est toujours < 0. L'écoulement, supposé sans suintement, existe, et ceci permet de déterminer la surface libre sans approximations successives [1].

Figure 2 : Lorsque φ_2 décroît $(dy/dx)_{D'}$ diminue et atteint la valeur $-\infty$. Nous avons toujours $dy/dx < 0$ le long de la surface libre.

Figure 3 : φ_2 continuant à décroître, nous obtenons un relevé où, sur la surface libre, dy/dx change de signe en passant par une valeur infinie. Le problème de l'écoulement tel qu'il a été posé *a priori*, c'est-à-dire sans surface de suintement, ne peut plus recevoir de solution. On peut donc conclure à l'existence d'une discontinuité entre la surface libre et le plan d'eau aval.

On met ainsi en évidence deux régimes d'écoulement, avec ou sans surface de suintement.

L'écoulement limite sans discontinuité que nous appellerons écoulement critique, est défini par $(dy/dx)_{D'} = -\infty$. Il lui correspond une certaine valeur de H_2 appelée hauteur critique, pour laquelle la surface libre est tangente au parement aval.

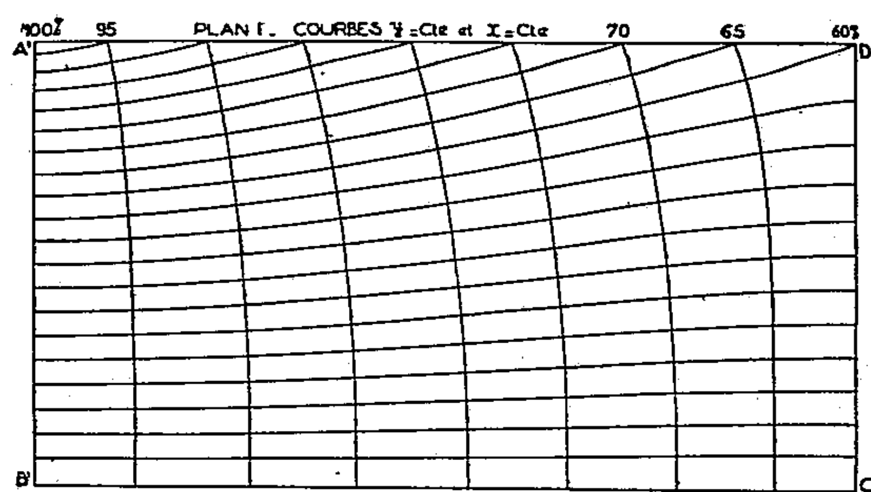


fig. 1

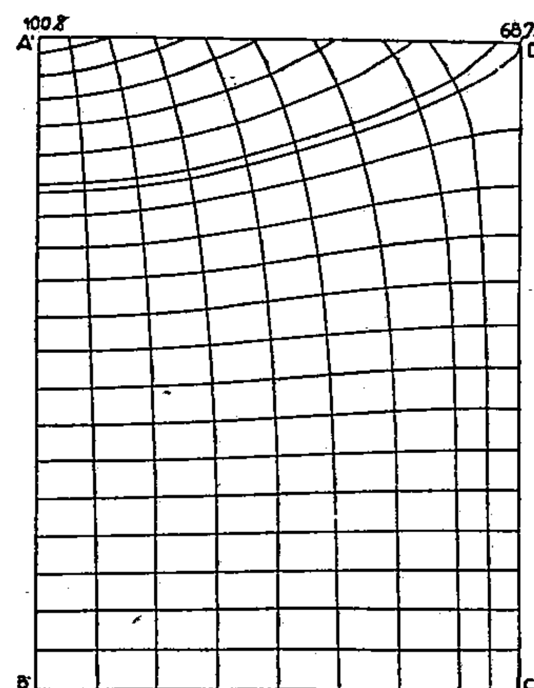


fig. 2

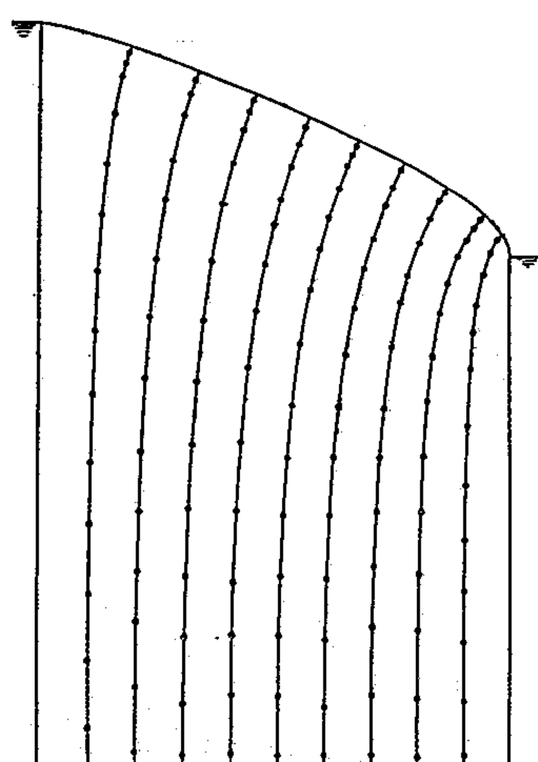


fig. 5

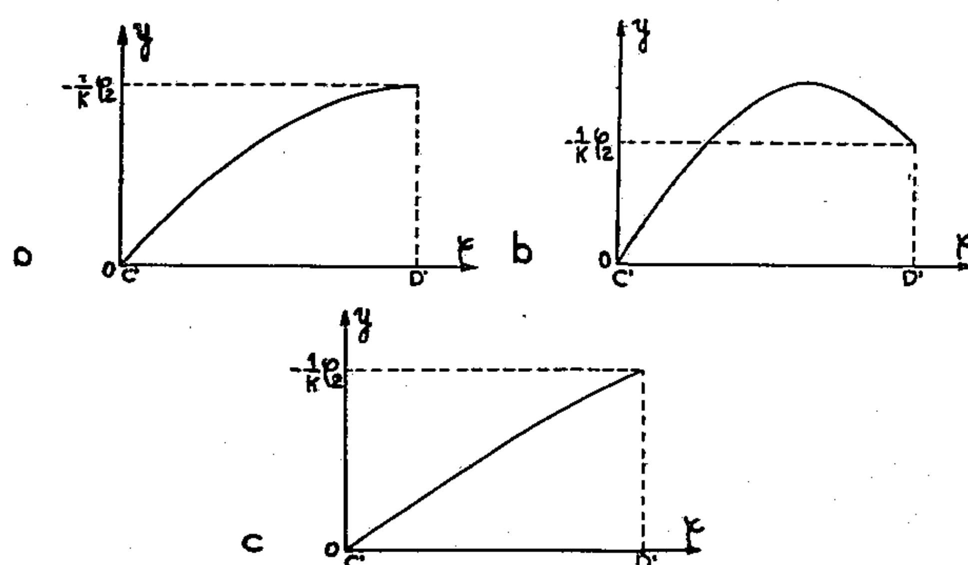


fig. 4

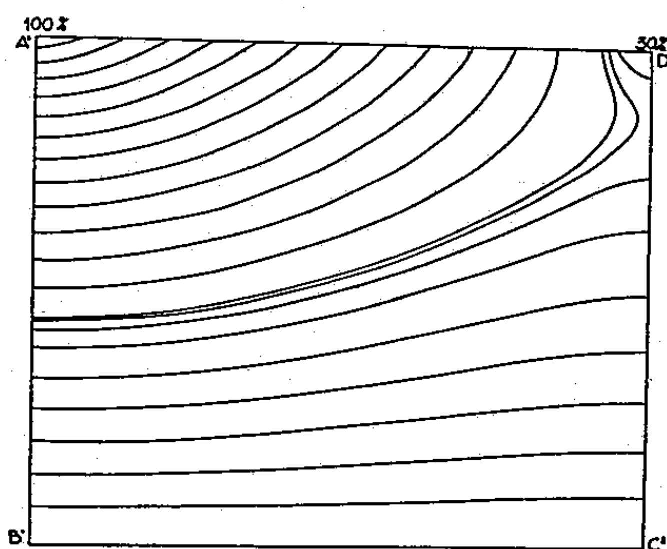


fig. 3

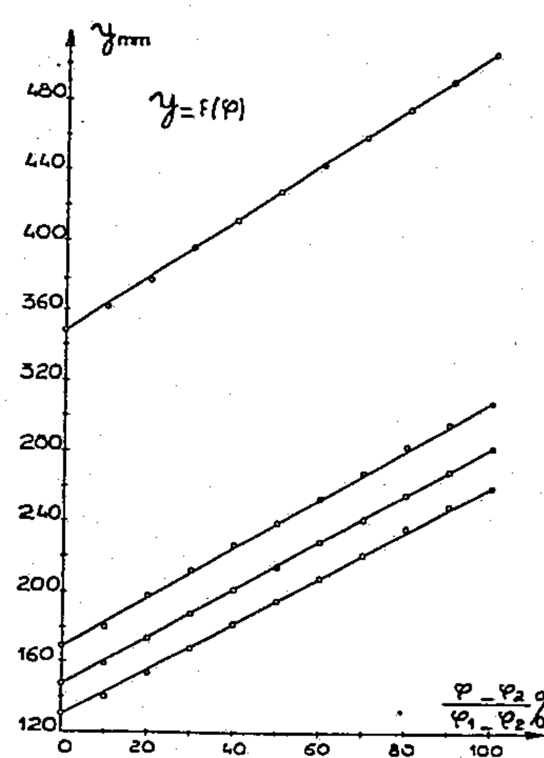


fig. 6

La valeur de φ_2 correspondant à l'écoulement critique se détermine facilement en observant que la répartition de y le long de C′D′, prendra l'allure de la figure 4 *a*, avec une tangente horizontale en D′.

Dans le cas du ruissellement sur le parement aval, on obtiendrait une courbe présentant un maximum (*fig.* 4*b*), alors que les écoulements sans discontinuité autres que le cas critique correspondraient à la courbe de la figure 4 *c*.

Le niveau aval critique et les courbes $y = \text{Cte}$ correspondantes ont été déterminées pour H_1/L compris entre 0,5 et 2,5, limites imposées par les dimensions de la cuve rectangulaire utilisée.

La vérification des conclusions précédentes a été effectuée en construisant directement les surfaces libres critiques à partir des relevés correspondants dans le plan f suivant la méthode exposée dans une Note précédente [1]. Nous avons ensuite procédé au relevé du réseau d'équipotentielles pour les domaines d'écoulement ainsi définis dans le plan z (*fig.* 5). La relation $\varphi = -Ky$ est satisfaite, ainsi que le montrent les courbes de la figure 6, sur chacune de ces surfaces libres qui correspondent donc bien à des écoulements critiques.

Nous nous proposons de publier ultérieurement les résultats obtenus par l'application de cette méthode, en particulier la relation entre la hauteur critique et les caractéristiques géométriques de l'écoulement, ainsi qu'une méthode analytique pour le calcul de la répartition du potentiel y dans le plan f.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3266.

RADIOASTRONOMIE. — *La branche Nord-Sud du Grand Interféromètre de la Station de Nançay.* Note de Mlle **Anne-Marie Malinge**, MM. **Émile-Jacques Blum**, **Michel Ginat** et **Marcel Parise**, présentée par M. André Danjon.

La branche Est-Ouest du Grand Interféromètre de Nançay fonctionne de façon régulière depuis plus de trois ans ([1]), ([2]). Cet appareil possède une directivité élevée dans le sens des ascensions droites, mais les indications qu'il apporte sur les déclinaisons sont beaucoup moins précises ([3]).

Malgré cette limitation, il a permis de recueillir un ensemble d'observations ([4]), ([5]) qui servent de base à l'étude de l'activité générale du Soleil sur ondes métriques au cours du présent cycle et mis en évidence un nouveau type d'émission solaire, le sursaut de type IV ([6]), qui s'est révélé d'une grande importance dans les domaines de l'Astrophysique ([7]), ([8]) et de la Géophysique ([9]), ([10]), ([11]). Il a apporté des mesures précises de diamètre et de position de certaines radiosources ([12]) et des renseignements décisifs pour l'interprétation des phénomènes complexes qui se produisent au cours de l'occultation de la nébuleuse du Crabe par la couronne solaire très lointaine ([13]), ([14]), ([15]).

Toutes ces observations ne pouvaient qu'être améliorées ou précisées par des mesures effectuées à l'aide d'un interféromètre étendu dans la direction Nord-Sud et possédant donc une directivité élevée dans le sens des déclinaisons. Mais, si le principe de l'instrument Est-Ouest est relativement simple, l'interféromètre Nord-Sud, même dans sa conception, est plus complexe (*fig.* 1) et sa mise en service a eu lieu au début de cette année.

La surface collectrice est composée de huit miroirs paraboliques de 10 m de diamètre, à monture méridienne, disposés régulièrement sur une base Nord-Sud horizontale de 770 m de longueur. Le diagramme de réception de l'instrument au voisinage du méridien se compose d'un ensemble de lobes horizontaux espacés en déclinaison de 2° à 50′ suivant la hauteur et dont l'ouverture à demi-puissance varie, toujours suivant la hauteur, de 15′ à 7′,5. Dans le sens des ascensions droites, le diagramme est limité par la directivité des miroirs paraboliques élémentaires qui permet d'observer un astre jusqu'à 8° de part et d'autre du méridien, c'est-à-dire pendant 1 h environ.

L'énergie reçue par chaque miroir est transmise à un préamplificateur placé au voisinage, et accordé sur la fréquence 169 MHz ($\lambda = 1,77$ m); les préamplificateurs relèvent le niveau du signal qui est ensuite transmis par un système convenable de câbles coaxiaux jusqu'à l'extrémité de la base où se trouve le récepteur proprement dit et le système d'enregistrement.

Le récepteur comprend :

a. un système de mise en phase qui permet de régler la déclinaison de la frange blanche de l'interféromètre au voisinage de la déclinaison de la source à observer : plusieurs jeux de câbles coaxiaux à retard peuvent être interchangés pour déplacer la frange centrale par bonds de 7° environ;

b. un système électromécanique qui permet de faire osciller l'ensemble des franges autour d'une position moyenne. En effet, lors d'une observation méridienne, la hauteur de l'astre passant devant la ligne d'antennes

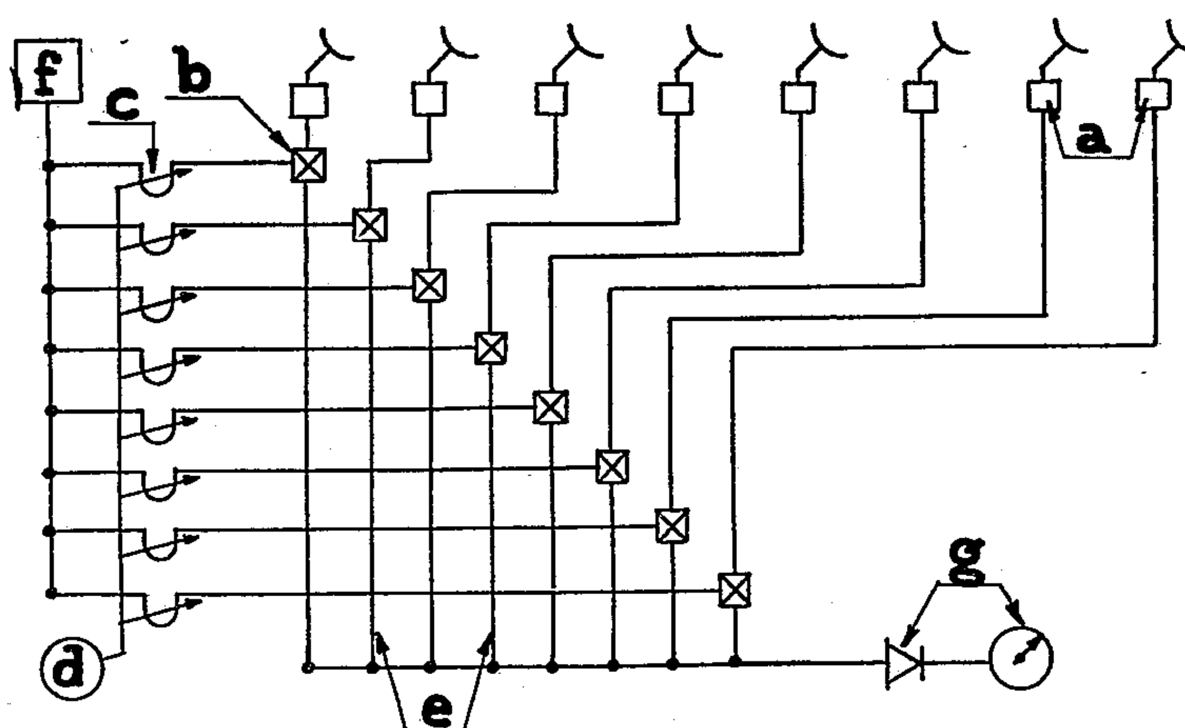


Fig. 1.

a, préamplificateurs et antennes; *b*, mélangeurs et moyenne fréquence; *c*, déphaseurs variables; *d*, commande mécanique des déphaseurs; *e*, lignes à retard; *f*, oscillateur local; *g*, détecteur et enregistreur.

est stationnaire et un dispositif convenable doit déplacer le diagramme de réception du réseau pour réaliser un balayage en hauteur. Dans notre cas, ce balayage a une période de 8 mn et une amplitude variant de 1° à 2° suivant la déclinaison de l'astre observé.

Pour une disposition donnée des lignes à retard et du système électromécanique, la position du système de franges est repérée à l'aide des radiosources les plus intenses dont les coordonnées sont connues.

Le système électromécanique introduisant des écarts de phase qui varient linéairement avec le temps au cours du balayage, le repérage précédent permet de connaître à chaque instant la position du système de franges sur la sphère céleste, donc de déterminer la hauteur d'une radiosource.

Les caractéristiques électriques de l'instrument sont les suivantes : bande passante, 2,5 MHz; facteur de bruit, 3.

Sous sa forme actuelle, l'instrument ne permet pas de tirer un parti optimal du facteur de bruit des récepteurs; il existe un effet du balayage qui fait varier légèrement le niveau de sortie et empêche les mesures précises sur les faibles radiosources (un dispositif destiné à éliminer ce défaut est en cours de construction). Par contre, il est bien adapté à des

études détaillées sur le Soleil; aussi est-il utilisé depuis le mois de mars 1959 à des observations journalières conjuguées avec celles qui continuent à

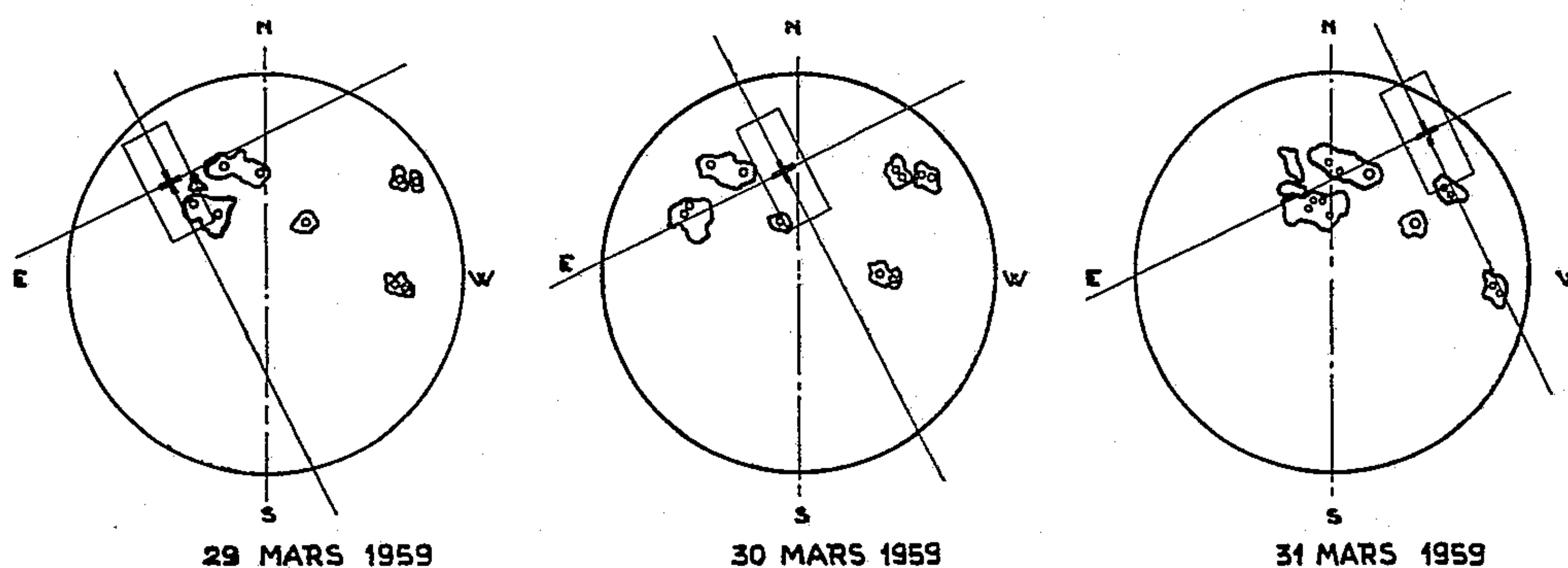


Fig. 2.

être effectuées avec la branche Est-Ouest pour la localisation des sources d'émission solaires.

A titre d'exemple, la figure 2 rend compte des observations effectuées les 29, 30 et 31 mars 1959.

(1) E. J. BLUM, A. BOISCHOT et M. GINAT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 19.

(2) E. J. BLUM, A. BOISCHOT et M. GINAT, *Ann. d'Ap.*, 20, 1957, p. 155.

(3) A. BOISCHOT, *Ann. d'Ap.*, 21, 1958, p. 273.

(4) *Bulletin C. R. P. L. du National Bureau of Standards*, Boulder, U. S. A.

(5) *Quarterly Bulletin of Solar Activity*, Zurich.

(6) A. BOISCHOT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1326.

(7) A. BOISCHOT et J.-F. DENISSE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2194.

(8) Y. AVIGNON et M. PICK, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 368.

(9) K. A. ANDERSON, R. ARNOLDY, R. HOFFMAN, L. PETERSON et J. R. WINCKLER, *J. Geophys. Res.*, 64, 1959, p. 1133.

(10) Y. HAKURA et T. GOH, *Hiraiso Radio Wave Observatory Report*, 1959.

(11) A. R. THOMPSON, et A. MAXWELL, *Radio Astronomy Station of Harvard College Observatory*, Fort Davis, Texas, Report, 1959.

(12) A. BOISCHOT, *Symposium de Radioastronomie*, Paris, 1958, p. 492.

(13) E. J. BLUM, et A. BOISCHOT, *The Observatory*, 77, 1957, p. 205.

(14) E. J. BLUM, et A. BOISCHOT, *Symposium de Radioastronomie*, Paris, 1958, p. 282.

(15) A. BOISCHOT, *Ann. d'Ap.* (sous presse).

THERMODYNAMIQUE. — *Chaleur de fusion de quelques halogénures alcalins et alcalino-terreux.* Note (*) de Mme **Madeleine Blanc**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Ce travail fait suite aux déterminations des chaleurs de fusion de certains halogénures métalliques par la méthode, selon nous, la plus précise, de la cryométrie à haute température [1].

Nous avons étudié (exception faite pour l'iodure de potassium) des halogénures alcalins et alcalino-terreux qui s'oxydent lorsqu'ils sont chauffés au rouge à l'air. Ils ont donc tous été étudiés, dans un tube en silice, en atmosphère d'argon anhydre. De plus, les chlorures utilisés sont hydratés et s'hydrolysent par chauffage dans leur eau de cristallisation. Avant d'en faire l'étude cryométrique, nous avons déshydraté ces chlorures dans une atmosphère d'acide chlorhydrique naissant, anhydre.

Nous avons déterminé la chaleur de fusion de chaque solvant à partir de deux courbes cryométriques, telles que leurs dépressions thermiques molaires limites soient identiques, ce qui impliquerait l'absence de cristaux mixtes.

Sauf pour les solutions dans le chlorure de baryum, les courbes cryométriques de Raoult sont pratiquement des horizontales, de telle sorte que l'extrapolation à la limite est aisée et la précision des résultats obtenus très satisfaisante.

Pour Cl_2Ba, deux courbes d'allure identique obtenues à partir des solutions de ClLi et ClNa dans Cl_2Ba donnent la même extrapolation à la limite.

Nous classerons les résultats obtenus en deux séries (tableaux I et II).

Tableau I.

a. Halogénures alcalins.

Substance en étude.	Solutés.	T_F (°K).	LF/mole (cal).	$\frac{1}{3}S_F$.
INa	FNa, ICs	926	5300	1,9
IK	FK, SO_4K_2	952	6000	2,1
ClLi	ClRb, Cl_2Ba	876	3850	1,45
BrLi	BrK, Br_2Ba	819	3090	1,25

Ces résultats complètent ceux que nous avons déjà publiés.

TABLEAU II.

b. Halogénures alcalino-terreux.

Substance en étude.	Solutés.	T_F (°K).	LF/mole (cal).	$\frac{1}{3}S_F$.
Cl_2Sr	ClNa, ClLi	1 143	4 050	1,18
Cl_2Ba	ClNa, ClLi	1 229	5 400	1,46
Br_2Ba	BrNa, BrLi	1 126	7 000	2,08

Les halogénures alcalino-terreux sont d'une étude plus délicate que les sels alcalins analogues. Br_2Ca et Br_2Sr ne peuvent être étudiés à cause de leur instabilité thermique et les iodures demandent une étude en atmosphère d'hydrogène ; Cl_2Ca et Cl_2Mg ont déjà été étudiés (2) avec précision.

Ces résultats nous révèlent que si les halogénures alcalins (sels de sodium et de potassium) vérifient le critère entropique (3), (4), (5), il n'en est pas de même pour les sels de lithium [sauf pour le fluorure (5)] ni pour les halogénures alcalino-terreux.

Nous sommes donc en présence de substances dont la structure de la liaison chimique dans le cristal semble très ionique mais dont le mécanisme de l'énergétique de la fusion révèle cependant une diversité.

La faible valeur de l'entropie expérimentale de fusion comparée à la valeur théorique calculée en admettant que le critère s'applique, s'explique sans doute par un regroupement en molécules dans le liquide, décelables par d'autres méthodes, spectrales par exemple.

Ce résultat général met en évidence la sensibilité de cette méthode thermodynamique, vis-à-vis de la nature de la liaison chimique.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) Mme M. BLANC, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 570; 247, 1958, p. 273; 248, 1959, p. 1305.

(2) G. E. MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1264.

(3) HARRISON, *Thèse*, Paris, 1955.

(4) V. S. LYASHENKO, *Bureau of Mines*, 1950, p. 477.

(5) Mlle A. CREMIEU, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 360.

ACOUSTIQUE. — *Le degré hygrométrique de l'air ambiant : paramètre sensible du spectre d'une corde harmonique en boyau.* Note (*) de M. **Émile Leipp**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a montré (1) que la fréquence longitudinale d'une corde harmonique était un facteur sensible du spectre de celle-ci. Les cordes utilisées sur les instruments de musique sont en acier, nylon et boyau. La fréquence longitudinale est indépendante du degré hygrométrique de l'air ambiant pour l'acier, mais varie pour la plupart des autres matériaux : d'où l'intérêt d'étudier ces variations.

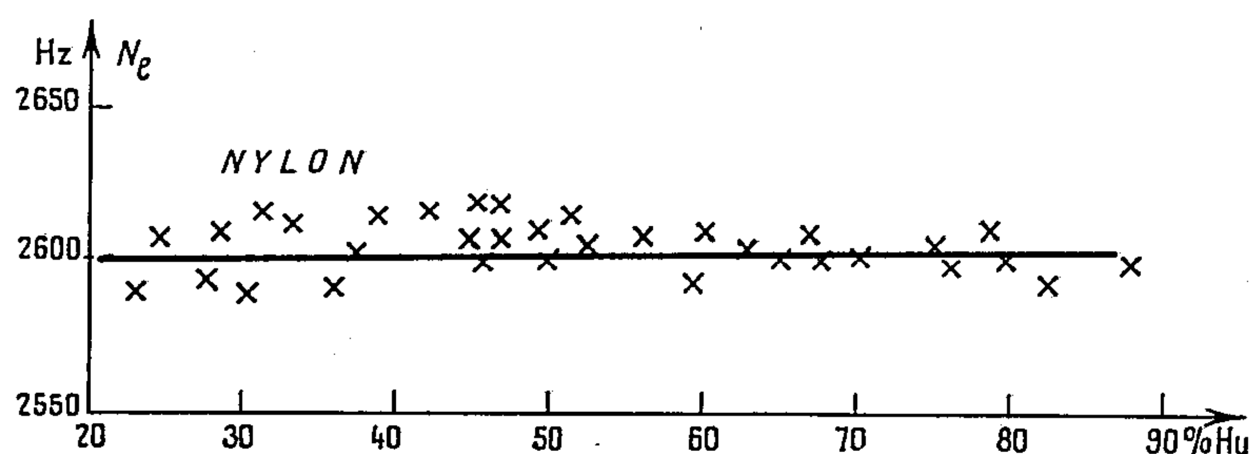


Fig. 1.

On a utilisé deux séries de 35 cordes soumises à leur tension d'utilisation (UT 3 = 260 Hz) sur un sonomètre en fer (30 kg), longueur vibrante 65 cm, température 20°. On a fait varier le degré hygrométrique de 30 à 90 % (conditions usuelles d'emploi). Les cordes sont excitées dans le sens longitudinal à l'aide d'un archet normal de violon; les mesures des fréquences longitudinales sont faites à 24 h d'intervalle, afin que les échanges d'humidité puissent se réaliser. Les cordes étaient réaccordées à 260 Hz avant chaque mesure. Les résultats varient de façon considérable avec chaque cas particulier, des matériaux tels que le boyau n'étant jamais identiques à eux-mêmes.

On donne ici les résultats de quatre cas typiques qui résument les expériences :

1° Une corde en nylon, Ø 69/100e de millimètre.

2° Une corde G II en boyau verni (verni cellulosique), Ø 60/100e de millimètre.

3° Une corde G II en boyau naturel (surface non huilée), Ø 60/100e de millimètre.

4° Une corde H 3 en boyau de même origine que la corde G II, mais ayant subi un traitement chimique particulier.

Conclusions. — 1° La fréquence longitudinale de la corde nylon est pratiquement indépendante du degré hygrométrique de l'air ambiant aux

conditions usuelles d'emploi (mesures extrêmes, 2 600 ± 20 Hz). Les écarts sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

2° Les variations de la fréquence longitudinale de la corde en boyau verni sont également négligeables.

3° La fréquence longitudinale de la corde en boyau naturel G II passe de 1640 à 1960 Hz entre 90 et 30 % d'humidité; il y a donc un glissement corrélatif du formant spectral caractéristique de cette corde vers le grave

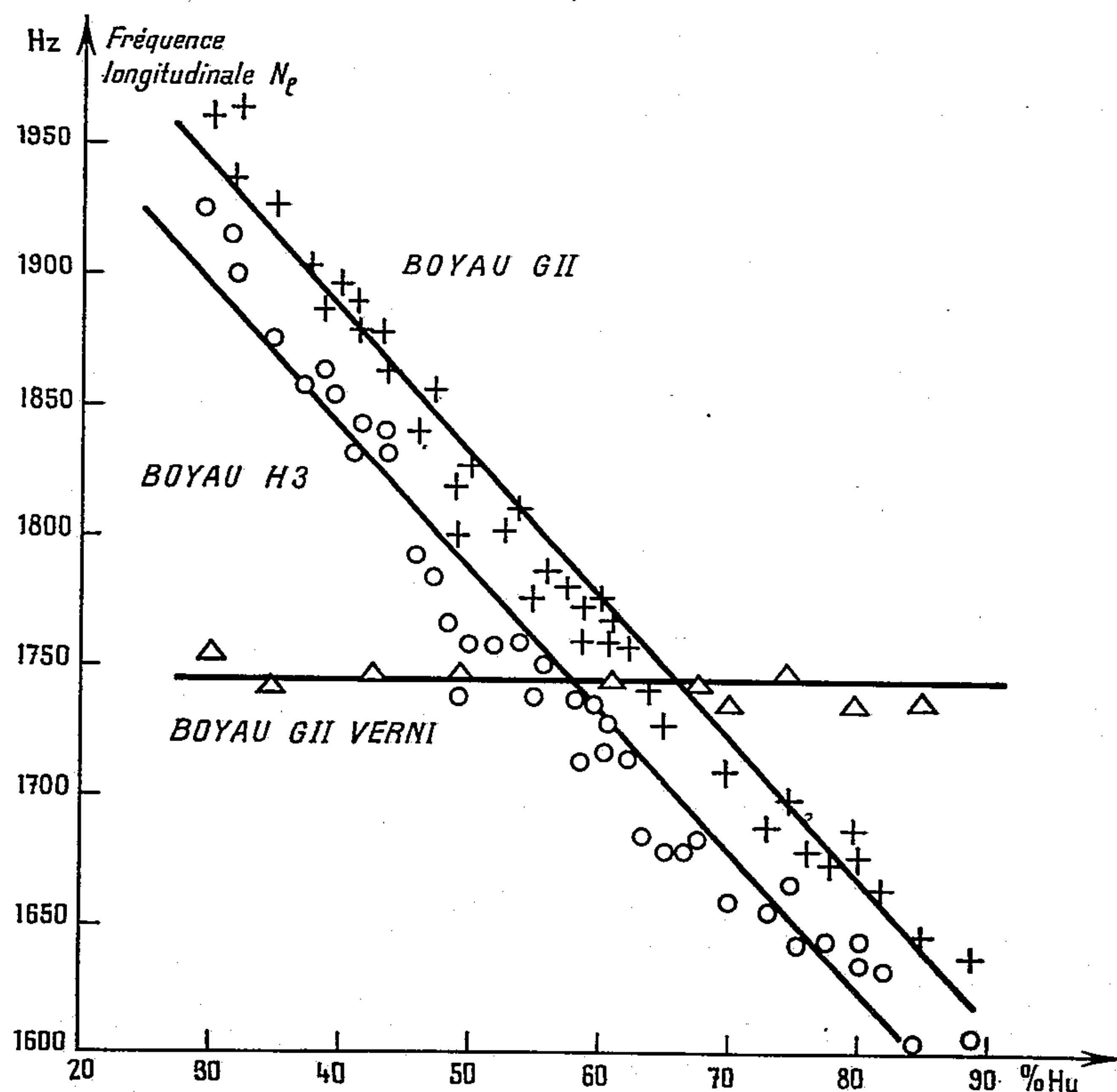


Fig. 2.

quand l'humidité augmente et, par conséquent, modification du timbre. Ce glissement est important : 77 savarts (plus d'un ton et demi). La loi est à peu près linéaire : la fréquence longitudinale est fonction du degré hygrométrique de l'air ambiant.

4° Les propriétés de la corde H 3 sont sensiblement identiques à celles de la corde précédente. La fréquence longitudinale passe de 1605 à 1925 Hz entre 90 et 30 % d'humidité; intervalle : 78,5 savarts. Les pentes des deux cordes G II et H 3 (et, par conséquent, la sensibilité des deux boyaux à l'hygrométrie) sont pratiquement identiques. L'écart entre les deux cordes provient d'une baisse du module d'élasticité consécutive au traitement de la corde H 3; on a en effet : fréquence longitudinale $N_l = 1/2\,L\,\sqrt{E/\mu}$, où L est la longueur, E le module d'élasticité et μ la masse spécifique.

Ces mesures confirment l'expérience courante empirique des utilisateurs et des fabricants de cordes harmoniques [2]; on sait que le timbre d'un instrument à corde se modifie de façon considérable avec l'humidité; elles expliquent également la préférence des musiciens professionnels pour les cordes nylon (guitare) et acier (violon, cello, contrebasse, etc.) : ces cordes sont pratiquement insensibles à l'humidité.

On notera aussi que des travaux sur cordes harmoniques en boyau n'ont de sens qu'en tenant compte du degré d'humidité relative.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) E. LEIPP, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3278.

(2) CH. MAILLOT, *Fabrication des cordes harmoniques* (*Manuel pratique du luthier*), R. M. Millant, Larousse, 1952.

SUPRACONDUCTIBILITÉ. — *L'effet de l'irradiation neutronique sur les propriétés supraconductrices du rhénium.* Note (*) de MM. **Jacques Doulat**, **Bruce Bailey Goodman**, **Michel Renard** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude de l'effet de l'irradiation neutronique sur les propriétés supraconductrices du rhénium a mis en évidence une déformation de la courbe H_c — T, et une évolution progressive des propriétés magnétiques vers le comportement caractéristique d'un supraconducteur mal cristallisé. Ce dernier effet est attribué à la production dans l'échantillon de régions fortement perturbées.

On sait que l'irradiation produit dans les métaux des défauts ponctuels et des zones de défauts mettant en jeu de nombreux atomes ([1]). On les étudie classiquement par mesure de la résistivité résiduelle, ρ_0. Dans le cas d'un supraconducteur on peut, en plus, tracer la courbe reliant le champ critique, H_c, à la température T, et mesurer le moment qui reste « gelé » lorsqu'on passe de $H > H_c$ à $H = 0$. Ces deux aspects de l'état supraconducteur et ρ_0 à l'état normal ont été déjà étudiés en fonction de la pureté et du traitement thermique de métaux et alliages mais pas, jusqu'à présent, en fonction d'une irradiation.

Nous avons choisi pour l'étude le rhénium : ses propriétés supraconductrices sont très sensibles à l'écrouissage ([2]) et comme il est réfractaire il paraît particulièrement susceptible de retenir à l'ambiante beaucoup des défauts créés dans la pile. Deux irradiations ont été faites (tableau I). L'aimantation a été mesurée par une méthode déjà décrite ([3]).

Tableau I.

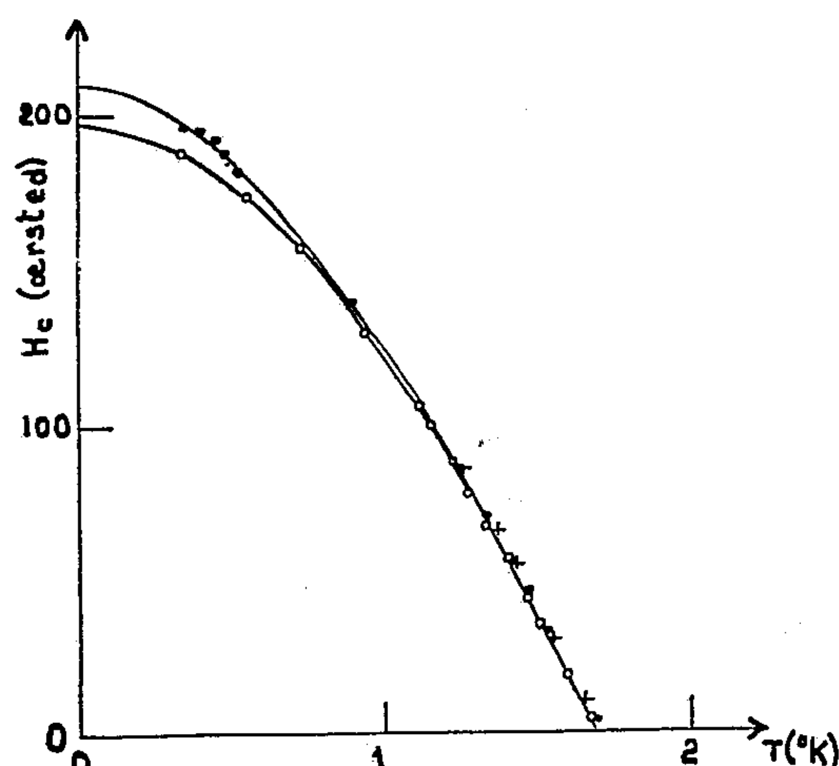
État de l'échantillon.	T_c^*(°K).	H_0 (Oe).	$10^3 \frac{\rho_0}{\rho_{273}}$.
Vierge (fondu à l'arc)	1,697	198	$1,0 \pm 0,2$
Après 3.10^{16} n. (E > 100 eV) cm^{-2} (EL 2, Saclay)	1,709	209	$2,6 \pm 0,3$
Après $2,2.10^{17}$ n. (E > 100 eV) cm^{-2} (Mélusine, Grenoble)	1,709	–	$3,2 \pm 0,3$

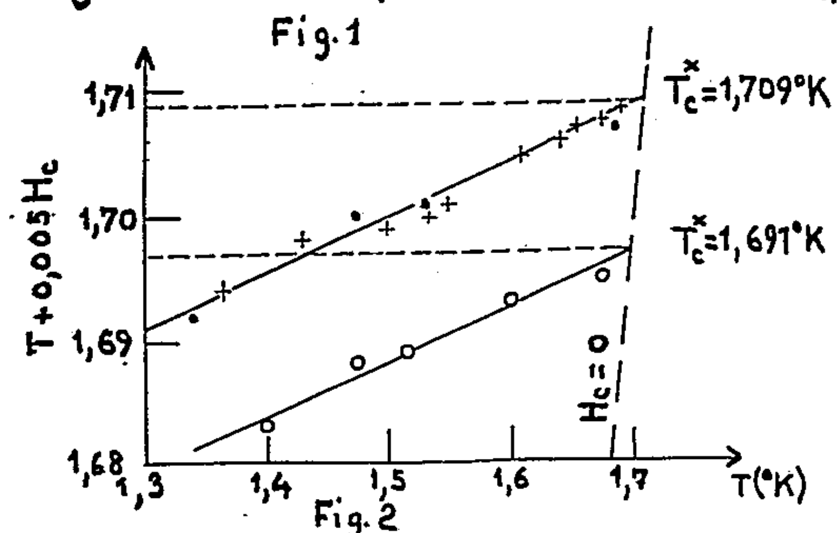
Pour $T < 0,98\ T_c$ la partie descendante des courbes d'aimantation est bien linéaire, ce qui nous a permis d'obtenir les valeurs précises de H_c de la figure 1. Pour rendre plus visible l'effet de l'irradiation sur T_c nous avons porté (*fig.* 2) $T + 0,005\ H_c$ en ordonnée (puisque $dH_c/dT \simeq -200$ Oe. deg^{-1}). Nous interprétons la température où les courbes expérimentales coupent la droite $H_c = 0$ comme la température de transition, T_c^*, de la plus grande fraction du volume de l'échantillon. Les T_c^* ainsi trouvées, de même que les valeurs de H_0, champ critique extrapolé au zéro absolu (*fig.* 1) et les rapports ρ_0/ρ_{273}, où $\rho_{273} = 16,9\ \mu\Omega$-cm, sont reportées au tableau I.

Les valeurs du moment « gelé » (exprimées en pourcentage de l'aimantation maximale) portées en fonction de T/T_c^* dans la figure 3, au contraire des autres quantités mesurées, subissent lors de la deuxième irradiation une forte modification additionnelle. De plus, après la deuxième irra-

diation, nous avons constaté un faible moment « gelé » de l'échantillon même à $T > T_c^*$, par exemple de l'ordre de 0,02 u. é. m. à 1,83° K.

On peut interpréter ces mesures en se référant aux études faites antérieurement sur les solutions à faible teneur d'impuretés dans les supraconducteurs et sur les supraconducteurs mal cristallisés.





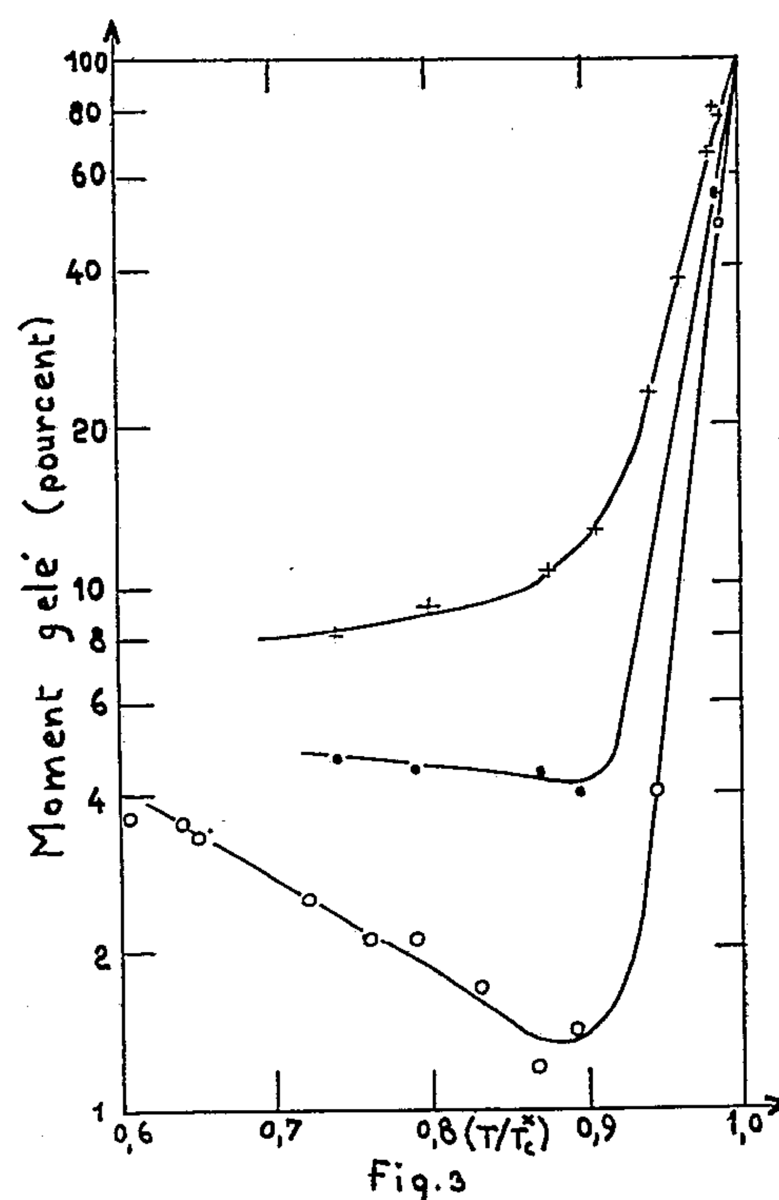


Fig. 1. — Champ critique de l'échantillon en fonction de la température.
Fig. 2. — $T + 0{,}005\,H_c$ en fonction de T au voisinage de T_c.
Fig. 3. — Variation du moment « gelé » de l'échantillon en fonction de T/T_c^*.
Échantillon vierge : ○ ; après première irradiation : ● ; après deuxième irradiation : +.

1. *La modification de* T_c a été signalée pour des concentrations déjà faibles des impuretés métalliques substitutionnelles et ne dépend alors, en général, que de ρ_0, quel que soit le soluté (4). On l'a aussi observée pour des lacunes gelées par trempe dans l'étain pur (5). La théorie de l'influence du libre parcours moyen des électrons sur T_c prévoit, pour les impuretés qui ne déforment pas le réseau, une valeur négative de $dT_c/d\rho_0$ (6). Si beaucoup d'alliages étudiés (4) ont donné $dT_c/d\rho_0 < 0$, tant ceux de Ga dans In (4) ou de W dans Re (2) que les défauts d'irradiation que nous avons étudiés donnent $dT_c/d\rho_0 < 0$. De plus, des atomes interstitiels (O_2 et N_2), diminuent T_c pour V (7), mais l'augmentent pour Ta (8). Il est donc difficile de prévoir en détail la modification de T_c, due sans doute aux défauts

ponctuels (quelques 10^{-4} de Os et W) introduits par transformation nucléaire, ou atomes déplacés par le bombardement neutronique. Trois autres aspects du comportement de l'échantillon sont, par contre, tout à fait caractéristiques des échantillons mal cristallisés.

2. *Des valeurs anormalement élevées de* H_c dans la région proche de 0° K (*fig.* 1) ont déjà été signalées pour des échantillons de plomb insuffisamment recuits [9].

3. *Un faible moment « gelé »* de l'échantillon persistant au-delà de la température T_c^* est caractéristique des échantillons les moins parfaits étudiés antérieurement [2].

4. *Un moment « gelé » important* variable avec T/T_c^* comme sur la figure 3 a déjà été observé pour des alliages dilués dans l'étain de In [10] puis de In, Sb et Bi [11]. L'expérience cependant a montré qu'un recuit soigné d'homogénéisation [11], entraînant la disparition des zones perturbées (précipités eutectiques) aux limites des grains des alliages bruts, fait disparaître ce phénomène.

En définitive, l'étude du rhénium irradié nous permet donc de montrer l'importance croissante avec l'irradiation des régions perturbées (aspect 4), cependant que les défauts plus essentiellement ponctuels révélés par l'aspect 1 n'évoluent que lentement, ou guérissent partiellement aux températures où l'on a irradié.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) *Voir*, par exemple, HARVEY BROOKS, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1118.
(2) J. K. HULM et B. B. GOODMAN, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 659.
(3) J. DOULAT, B. B. GOODMAN, A. LACAZE, M. RENARD et L. WEIL, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 275.
(4) E. A. LYNTON, B. SERIN et M. ZUCKER, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3, 1957, p. 165; G. CHANIN, E. A. LYNTON et B. SERIN, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 719.
(5) W. DESORBO, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 4, 1959, p. 149.
(6) A. B. PIPPARD, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3, 1957, p. 175; H. SUHL et B. MATTHIAS, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 977.
(7) A. WEXLER et W. S. CORAK, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 85.
(8) W. B. ITTNER et J. F. MARCHAND, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 126.
(9) D. L. DECKER, D. E. MAPOTHER et R. W. SHAW, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1888.
(10) A. B. PIPPARD, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A 248, 1955, p. 97.
(11) J. I. BUDNICK, E. A. LYNTON et B. SERIN, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 286; E. A. LYNTON et B. SERIN, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 70.

(*Laboratoire de Basses Températures de l'Université et Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur la transparence des métaux alcalins dans l'ultraviolet.* Note (*) de M. **Marcel Gourceaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Pour expliquer sur le plan théorique l'ensemble des phénomènes rassemblés sous la désignation « transparence des métaux alcalins dans l'ultraviolet », il est classique de faire appel à la formule de Drude-Zener donnant l'indice de réfraction complexe $n-jk$ en fonction de la fréquence; il suffit ici de rappeler que cette relation est de la forme

$$(n-jk)^2 = 1 - \frac{K}{\omega^2}.$$

Avec ω_0 définie par

$$1 - \frac{K}{\omega_0^2} = 0,$$

on obtient :

1° pour $\omega < \omega_0$: indice imaginaire pur donc réflexion totale;

2° pour $\omega > \omega_0$: indice réel donc transparence du métal.

Cette théorie appelle immédiatement certaines critiques :

1° d'une manière générale, l'expérience ne confirme que d'assez loin la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fréquence telle que la prévoit la théorie étudiée; en particulier, elle ne confirme pas l'existence d'une fréquence-coupure entre deux régimes très différents [1];

2° il existe bien une fréquence pour laquelle le coefficient d'extinction k s'annule (d'ailleurs non définitivement) mais, pour cette fréquence, la partie réelle n de l'indice n'est pas nulle (comme le veut la théorie étudiée) *mais prend une valeur supérieure à* 1. Cette dernière affirmation est prouvée par les résultats expérimentaux suivants relatifs au rubidium :

λ (Å)	3650.	3341.	3126.	3022.	2536.
n	0,496	0,745	0,814	0,833	1,031
k	0,135	0,090	0,078	0,071	0,056

Elle est en outre suggérée par les résultats suivants (malheureusement incomplets) relatifs au césium :

λ (Å)	4358.	4047.	3650.	3126.	2536.
n	0,425	0,540	0,671	0,827	0,916
k	0,438	0,320	0,233	0,174	0,143

et au potassium :

λ (Å)	3650.	3126.	2536.
n	0,150	0,410	0,744
k	0,443	0,080	0,049

Un essai d'amélioration de la théorie étudiée devra donc donner davan-

tage satisfaction sur ces deux points mais devra sauvegarder le caractère incontestable de la formule de Drude-Zener pour les très hautes fréquences (vers la jonction de l'ultraviolet lointain et des rayons X).

Dans une récente Note [2], j'ai appliqué au rubidium et au césium une représentation mathématique de l'indice de réfraction complexe faisant intervenir l'angle φ, retard du courant sur le champ appliqué; φ est évidemment une fonction croissante de la fréquence et l'on a

$$(n-jk)^2=\left(1-\frac{4\pi A\sin\varphi}{\omega}\right)-j\frac{4\pi A\cos\varphi}{\omega}. \tag{I}$$

Tout en renvoyant à cette Note pour les détails numériques, reprenons (en la développant) l'analyse du comportement de $n-jk$ en fonction de la fréquence tel que le prévoit la formule (I) :

1° tant que la fréquence est suffisamment faible, on a $\varphi=0$ et par suite $(n-jk)^2=1-j(4\pi A/\omega)$.

On peut alors négliger 1 et poser $n\simeq k$, approximation classique pour les métaux aux hyperfréquences de la radioélectricité;

2° quand φ croît de 0 à $\pi/2$, le taux de réflexion va en augmentant jusqu'à une valeur maximum de 100 % obtenue pour $\varphi=\pi/2$ qui donne

$$(n-jk)^2=1-\frac{4\pi A}{\omega}<0 \qquad \text{(indice imaginaire pur)};$$

3° quand φ dépasse $\pi/2$; le rapport $|n/k|$ croît à partir de zéro, atteint et dépasse la valeur 1. Pour $\varphi=3\pi/2$, on parvient à

$$(n-jk)^2=1+\frac{4\pi A}{\omega}.$$

Notre représentation mathématique satisfait donc bien à la condition $n>1$ quand k s'annule;

4° quand φ dépasse $3\pi/2$, le coefficient k ne peut plus reprendre que des valeurs assez faibles; par exemple pour $\varphi=2\pi$, on a (comme pour $\varphi=0$) :

$$(n-jk)^2=1-j\frac{4\pi A}{\omega}$$

mais cette fois on peut écrire $1\gg(4\pi A/\omega)$ (et non le contraire comme pour $\varphi=0$). La zone dite de transparence se caractérise donc par k faible et non par k nul, en accord avec l'expérience (comme d'ailleurs l'ensemble de la présente analyse);

5° quand φ atteint la valeur $5\pi/2$, on a

$$(n-jk)^2=1-\frac{4\pi A}{\omega},$$

ce qui correspond bien aux indices très légèrement inférieurs à l'unité, caractéristique du rayonnement X.

En résumé, notre représentation mathématique satisfait bien aux conditions que nous lui avions imposées après avoir confronté la théorie classique avec l'expérience.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) IVES et BRIGGS, *J. Opt. Soc. Amer.*, 27, 1937, p. 396.
(2) M. GOURCEAUX, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1338.

ÉLECTRONIQUE. — *Détermination du coefficient d'aberration de phase* Φ *dans un klystron reflex.* Note (*) de M. **Jacques Bonnerot**, transmise par M. Joseph Pérès.

Étude de l'admittance du faisceau électronique. — La carte des équipotentielles réelles a permis de tracer les trajectoires d'électrons partis du même endroit de la cathode mais accélérés ou freinés lors de leur traversée de l'espace H. F. supposé réduit au plan médian des grilles. Dans une première approximation, nous avons négligé l'influence des phénomènes de charge d'espace liés au groupement des électrons, sur la forme des surfaces équipotentielles. Nous avons calculé le temps de transit de chaque électron, pour pouvoir étudier le groupement et en déduire la valeur du courant alternatif produit par les électrons qui traversent une seconde fois l'espace H. F. ainsi que l'électron autour duquel se produit le groupement. La théorie prévoit dans le cas plan simple, que si i est le courant alternatif et I_0 le courant continu le rapport i/I_0 est de la forme

$$\frac{i}{I_0} = 1 - 2\,J_1(x)\cos\omega t\,\ldots,$$

seul le fondamental nous intéresse.

Le mouvement est supposé parabolique entre deux surfaces équipotentielles et il est donné par $\Delta x = v\,\Delta t$ (Δx, distance entre deux surfaces équipotentielles successives, $v = \sqrt{2U}$, U pris au 3/4 de l'intervalle et Δt le temps). Le temps de transit des divers électrons est connu puisque nous avons calculé les Δt successifs. En vue de déterminer le groupement, la période a été divisée en 16 parties égales et la valeur de la tension H. F. a été déduite de mesures hyperfréquences. Pendant chaque 1/16e de période la quantité d'électricité dq qui franchit l'espace H. F. dans le sens cathode-réflecteur est la même. Soit deux électrons qui franchissent le « gap » à t_1 et $t_1 + T/16$ (leurs temps de transit sont supposés être T_1 et T_2), l'intervalle de temps qui sépare leur retour est égal à

$$T_2 + \frac{T}{16} - T_1 \qquad \text{(T, période H. F.)},$$

$$dq = I_0\frac{T}{16} = i\left(T_2 + \frac{T}{16} - T_1\right),$$

d'où la valeur de

$$\frac{i}{I_0} = \frac{T_2 + \frac{T}{16} - T_1}{\frac{T}{16}} \quad \text{pour chaque 1/16}^{\text{e}} \text{ de période.}$$

Nous avons tracé ensuite la courbe i/I_0 en fonction du temps pour une

période. La courbe ainsi obtenue est décomposable en série de Fourier. Le fondamental du courant est connu à la fois en amplitude et en phase. Nous avons vérifié la méthode dans le cas idéal d'un klystron reflex à champ de freinage uniforme, sans charge d'espace, et analogue au champ de freinage du 2220 B. Les résultats ont été les suivants :

1° l'amplitude est égale au maximum de $2\,J_1(x)$, c'est-à-dire 1,16;

2° le groupement se fait autour de l'électron moyen, c'est-à-dire celui qui franchit l'espace H. F. quand $V_{\text{H.F.}}$ est nul et va devenir positif.

Le même processus appliqué à l'espace réflecteur du 2220 B et pour des électrons partant de différents endroits de la cathode nous a donné les résultats suivants :

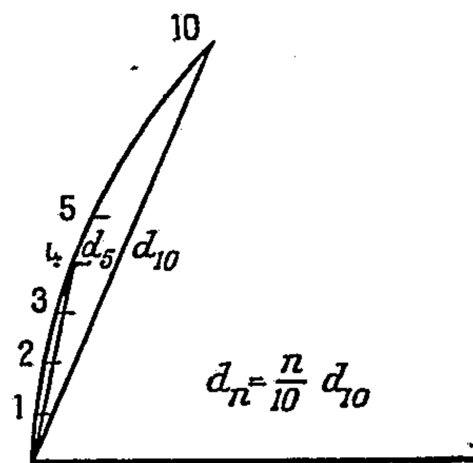


Fig. 1.

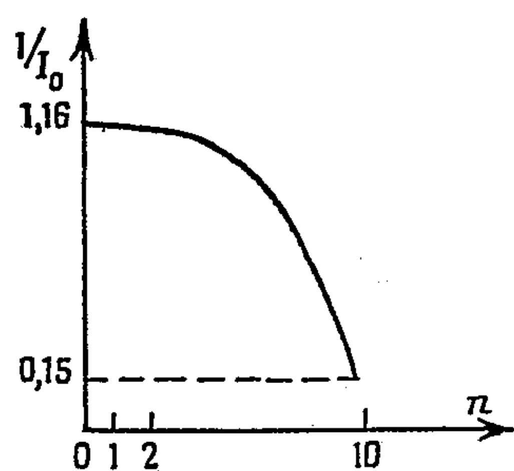


Fig. 2.

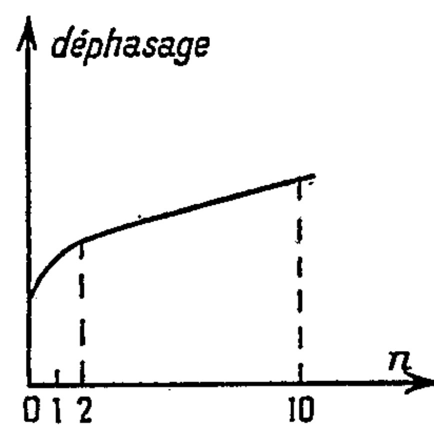


Fig. 3.

1. *Variation de l'amplitude en fonction de la position de départ sur la cathode* (1, 2, ..., 10, 0 *étant l'axe*) (*fig.* 2). — Le groupement est très faible surtout pour les électrons du bord qui coupent le champ H. F. sous un angle très faible. La partie du faisceau correspondant aux électrons 7, 8, 9, 10 transporte la moitié du courant.

2° *Variation de la phase* (*fig.* 3). — Le déphasage est à peu près linéaire entre l'électron 2 et l'électron 10 (entre l'électron central et l'électron 2 il n'y a que 4 % du courant cathodique).

A partir de la figure 2 il est possible de définir le coefficient d'aberration de phase Φ. Si tous les courants élémentaires possédaient un rapport $(i/I_0)_{\text{alt}} = 1{,}16$ et avaient leur maximum en même temps, le courant total serait égal à $-1{,}16\,I_0 \cos \omega t$ dans le cas où les pertes d'énergie par effet Joule dans le klystron sont négligeables par rapport à l'énergie

produite. Cependant, du fait de la variation de la phase et de l'amplitude le rapport i/I_0 varie suivant la région du faisceau. La valeur moyenne de i/I_0 est inférieure à la valeur optimum. Le coefficient d'aberration de phase sera le rapport du courant total réel au courant optimum :

$$\Phi = \frac{i_{\text{réel}}}{i_{\text{opt}}}.$$

Ceci nous a conduit à trouver pour Φ la valeur de 0,36.

Nous pouvons faire une vérification. Lorsque le klystron oscille, l'admittance du faisceau électronique doit être réelle, c'est-à-dire que, pour l'instant t du maximum du courant H. F. total i, la tension H. F. au même instant doit être maximum et en opposition de phase avec ce courant pour que le faisceau cède alors le maximum d'énergie à la cavité. Si nous avons pris comme repère l'électron pour lequel $V_{\text{H.F.}}$ est nul mais va devenir négatif il faut que le temps au bout duquel le maximum de courant se produit, soit égal à $(n + 3/4)$ fois la période (n mode sur lequel oscille le klystron), ce qui a été vérifié avec une précision de l'ordre de 3 %. D'autre part, des mesures hyperfréquences faites sur le tube ont donné des résultats tout à fait analogues à ceux trouvés à la cuve [1].

Théoriquement il est possible d'éviter une approximation lors de l'étude d'un canon; il suffit de placer une électrode de Pierce sur la cathode. La répartition du potentiel au voisinage de la cathode est presque identique à celle obtenue lors de la première approximation. La difficulté de réalisation d'une telle électrode, surtout dans le cas des problèmes de révolution limite son emploi.

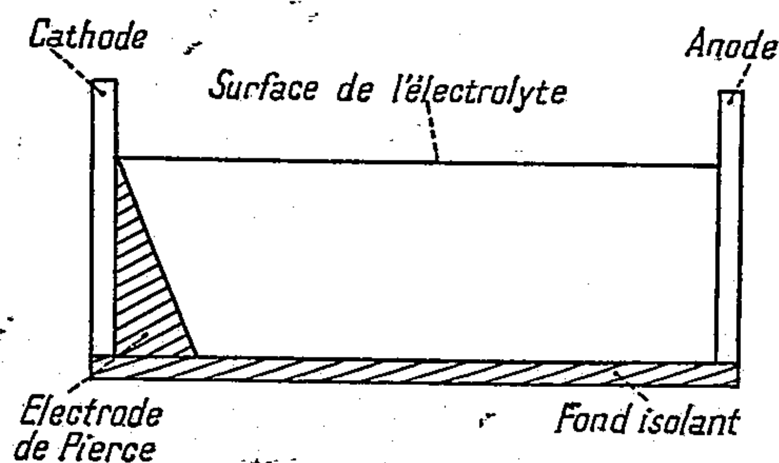


Fig. 4.

(*) Séance du 14 septembre 1959.

(1) *Revue C. F. T. H.*, n° 22, p. 96-145.

ÉLECTRONIQUE. — *Obtention d'une fréquence multiple d'une fréquence variable.* Note (*) de MM. **Vladimir Gavreau** et **Albert Calaora**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Si les montages basculeurs (« flip-flop ») permettent d'obtenir sans difficulté une fréquence sous-multiple d'une fréquence donnée, l'obtention d'une fréquence multiple est beaucoup plus délicate, surtout lorsqu'il s'agit de fréquences variables.

On pourrait évidemment utiliser comme multiplicateur de fréquence, un commutateur électronique à spot tournant, mais il est difficile d'obtenir le déphasage nécessaire pour la production du champ tournant, lorsque la fréquence varie dans de larges limites. C'est pourquoi, nous utilisons un spot cathodique se déplaçant sinusoïdalement le long du diamètre XX′ de l'écran fluorescent et un cache spécial permettant d'obtenir un courant de fréquence multiple dans une cellule photoélectrique éclairée par cet écran.

Nous utilisons un cache opaque à bord découpé suivant la courbe définie par les équations

$$x = A\cos\theta, \qquad y = E\cos n\theta.$$

Une fréquence auxiliaire F très supérieure à la fréquence f à multiplier, est appliquée aux plaques YY′ de l'oscilloscope cathodique, pour obtenir au lieu d'une ligne de balayage, une bande de largeur convenable (partiellement masquée par le cache).

Dans ces conditions, en appliquant une tension de fréquence f aux plaques XX′ de l'oscilloscope, on engendre, dans la cellule photoélectrique, une tension de fréquence nf. Dans le cas du cache représenté sur la figure 1, $n = 6$. D'autres valeurs de n s'obtiennent facilement au moyen de caches convenables.

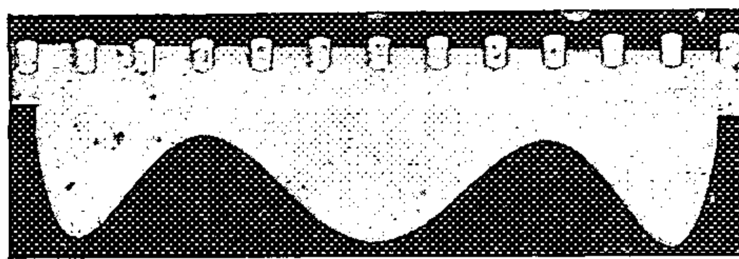


Fig. 1.

Si la rémanence de l'écran fluorescent est faible et si l'on maintient constante la tension de fréquence f aux bornes des plaques XX′, on obtient ainsi une tension sinusoïdale de fréquence nf, même lorsque la fréquence f

varie de façon quelconque dans de larges limites. Le principe du montage est représenté sur la figure 2. La figure 3 montre les deux fréquences f

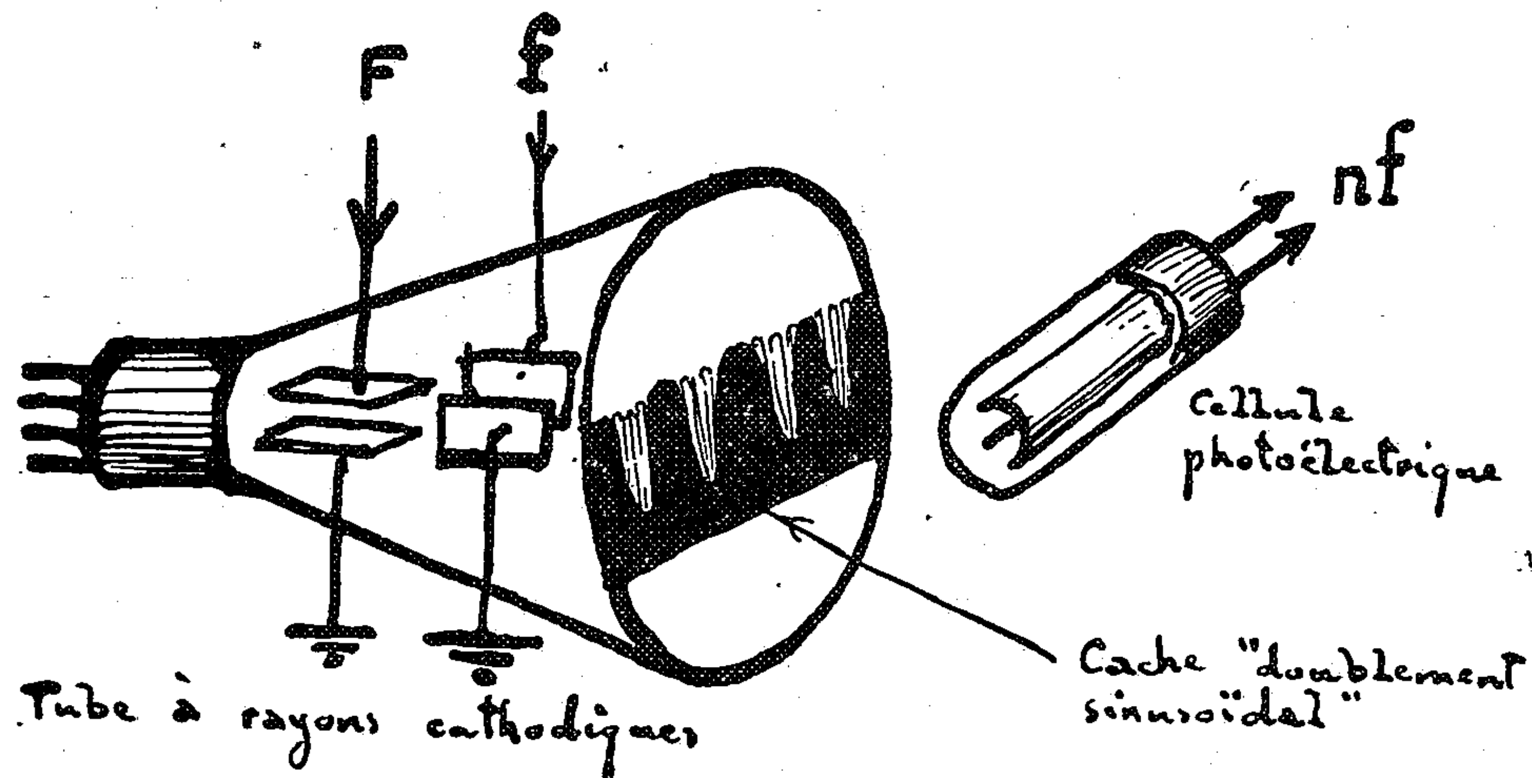


Fig. 2.

et nf photographiées simultanément en utilisant un commutateur électronique.

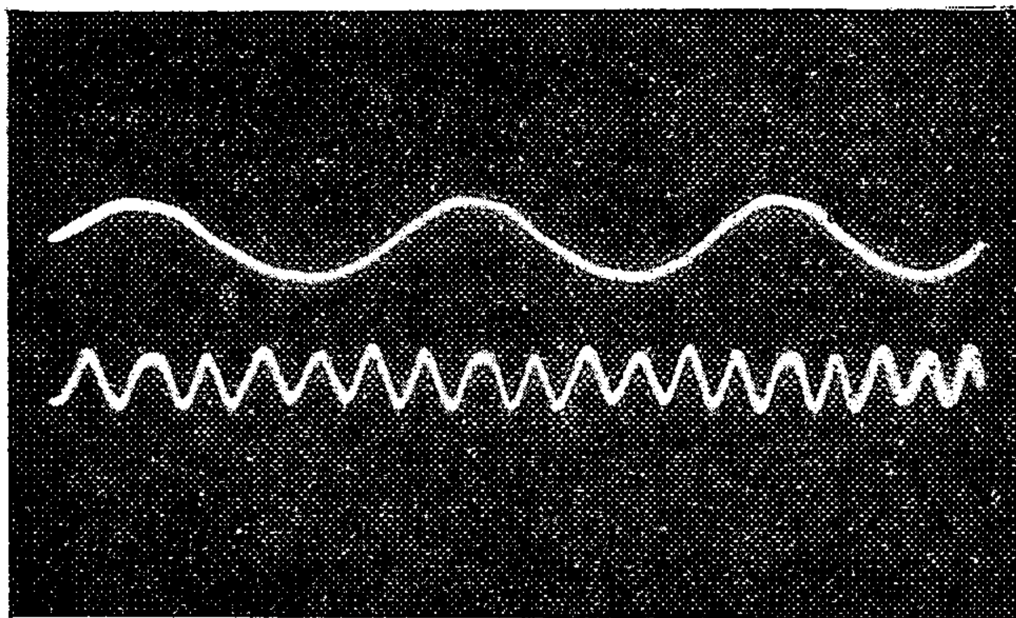


Fig. 3.

Applications. — 1° La multiplication de fréquences permet d'accroître la précision de la télécommande et de la commande automatique par différences de fréquences. En effet, soient par exemple $f_0 = 50$ Hz la fréquence de référence et f_1 variant entre 25 et 75 Hz une fréquence de commande. Le moteur synchrone différentiel tourne alors avec une vitesse de $f_1 - f_0$ t/s, par exemple $52 - 50 = 2$ t/s si $f_1 = 52$. En multipliant f_1 par $n = 4$ et f_0 par $n - 1 = 3$ et en modulant l'une des tensions ainsi obtenues par l'autre de façon à faire apparaître la fréquence

$$4f_1 - 3f_0 = 208 - 150 = 58 \text{ Hz}$$

on a les deux fréquences 58 et 50 qui, appliquées au moteur différentiel le font tourner à la vitesse de 8 t/s au lieu de 2.

2° Une autre application est l'accroissement de la précision d'un phasemètre cathodique [1] en utilisant un balayage multiple.

3° Ce procédé de multiplication de fréquence convient également pour le dispositif enregistreur des lignes d'égal déphasage [2].

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) Brevet français n° 990.318 du C. N. R. S. (Invention de M. A. Calaora).

(2) V. Gavreau et A. Calaora, *Acustica*, 6, 1956, p. 539.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur les différents modes de basculement et l'impédance d'un circuit statomagnétique.* Note (*) de M. **Christian Durante**, transmise par M. Charles Camichel.

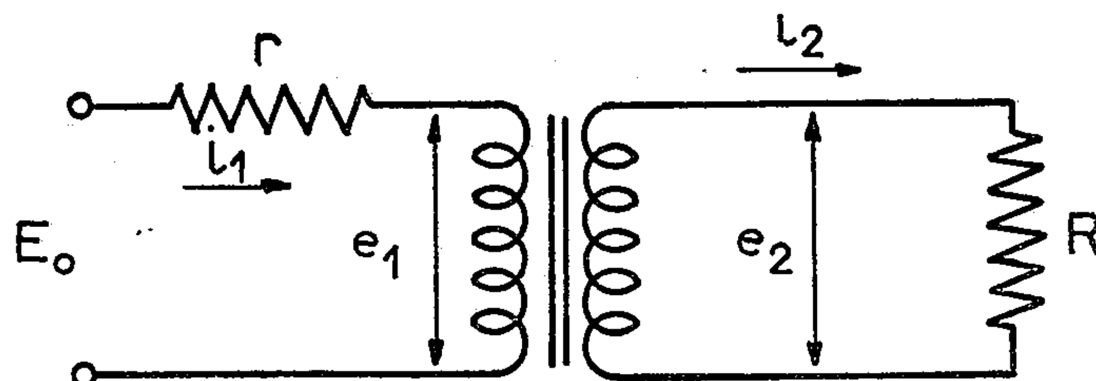
Bien que le comportement d'un noyau ferromagnétique semble différent suivant qu'on alimente l'enroulement excitateur par une source de tension ou une source de courant, l'auteur montre qu'en fait, ce comportement peut être déterminé à partir des mêmes formules théoriques. Il en déduit une expression générale de l'impédance d'un circuit statomagnétique.

En appliquant les équations de propagation de Maxwell au circuit de la figure dans le cas où la source de signal est une source parfaite de tension, on aboutit aux relations suivantes [1] :

$$e_1(t) = \frac{\frac{N_1^2}{N_2^2} R[E_0 - r I_c]}{r + \frac{N_1^2}{N_2^2} R} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{l\sigma r R^2 [N_1 E_0 - r l H_c] t}{4 B_s h^2 [N_1^2 R + N_2^2 r]}}},$$

$$H(o, t) - H_c = \frac{6 R [N_1 E_0 - r l H_c]}{8 B_s h^2 [N_1^2 R + N_2^2 r]} \frac{\Phi + \Phi_s}{1 + \frac{l \sigma r R}{8 B_s h^2 [N_1^2 R + N_2^2 r]} (\Phi + \Phi_s)}.$$

Si dans ces relations nous faisons tendre E_0 et r vers l'infini, avec $E_0/r = I_0$, nous obtenons les relations que nous avions établies dans le cas où le noyau ferromagnétique basculait sous l'action d'une source parfaite de courant [1].



Les formules précédentes sont donc absolument générales et peuvent s'appliquer à toutes les conditions de basculement d'un noyau ferromagnétique.

Ceci nous montre aussi que si, théoriquement, l'impédance d'un noyau non chargé basculant sous l'action d'un courant constant, semble infinie, c'est parce qu'on suppose implicitement que la tension qui lui est appliquée initialement est elle-même infinie.

Pratiquement, l'impédance d'un circuit statomagnétique n'est donc jamais infinie tant que la tension appliquée initialement n'est pas elle-même infinie.

Il est d'ailleurs possible de déterminer à partir des formules générales

cette impédance dans le cas le plus général. On obtient tous calculs faits :

$$Z_1(t) = \frac{N_1 r R[N_1 E_0 - r l H_c]}{E_0[N_1^2 R + N_2^2 r]\sqrt{1 + \frac{l\sigma R^2 r[N_1 E_0 - r l H_c]}{4 B_s h^2 [N_1^2 R + N_2^2 r]} t} - N_1 R[N_1 E_0 - r l H_c]}.$$

Cette expression, à première vue très compliquée, se simplifie dans tous les cas particuliers intéressants. Elle montre aussi que les paramètres correspondant aux noyaux (l, σ, B_s, h) ont la même influence que celle que nous avions déjà indiquée pour le temps de basculement des noyaux ferromagnétiques (2). En particulier, nous voyons que si les caractéristiques du noyau utilisé permettent de négliger le terme qui dépend du temps, l'impédance du noyau sera constante, ce qui est très intéressant en pratique.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) C. Durante, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3412; C. Durante et J. Lailheugue, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 917.

(2) J. Lagasse et C. Durante, *Comptes rendus*, 348, 1959, p. 3539.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Un système optique à symétrie de révolution formé par association de deux doublets à convergence forte.* Note (*) de MM. **Daniel Dhuicq** et **Albert Septier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Position du problème. — L'étude d'un doublet formé de deux lentilles quadrupolaires croisées, juxtaposées sur un même axe, montre qu'il est possible d'obtenir un système de révolution à très forte convergence, mais où foyers et plans principaux (définis à partir des directions des rayons incidents et émergents) sont immergés. Un tel système électrostatique a été utilisé comme lentille de projection en microscopie électronique ([1]); il présente l'avantage de fournir de forts grandissements avec une excitation Φ_1 très faible devant la tension d'accélération Φ_0 des particules. Nous avons tenté de réaliser un système à foyers extérieurs pouvant jouer le rôle d'objectif, en associant deux doublets identiques.

Méthode de calcul. — Le système global, formé de quatre lentilles de même longueur L, est symétrique géométriquement et électriquement par rapport à un plan P situé en $z = 0$ (*fig.* 1). On pose

$$x_1^2 = \frac{L^2}{a^2}\frac{\Phi_1}{\Phi_0}, \qquad x_2^2 = \frac{L^2}{a^2}\frac{\Phi_2}{\Phi_0}.$$

On prend L pour unité et l'on a

$$\frac{\Delta}{L} = \delta, \qquad \frac{\Lambda}{L} = \lambda.$$

Pour simplifier les équations finales, nous n'avons étudié que le cas $\lambda = 0$

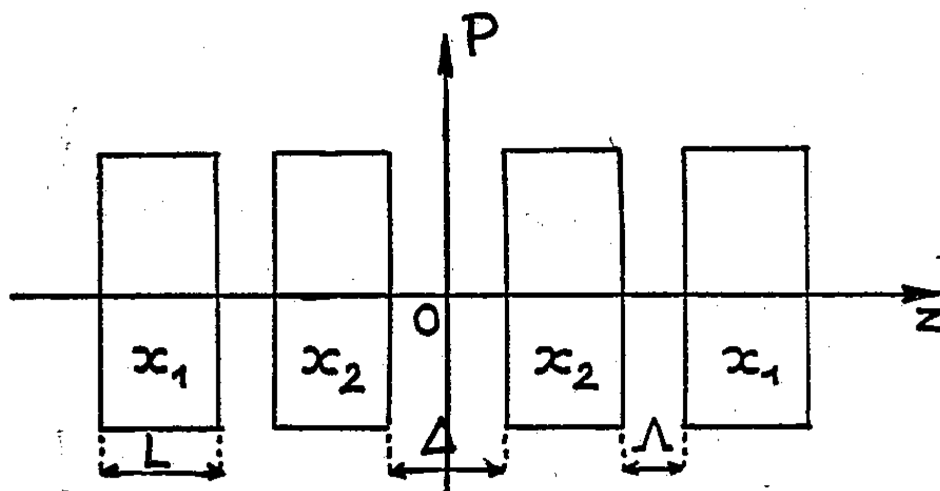


Fig. 1.

(réalisable en pratique puisque la longueur équivalente L est supérieure à la longueur mécanique des électrodes). Si l'on pose

$$A_i = \cos x_i, \qquad B_i = \frac{1}{\beta_i}\sin x_i, \qquad C_i = -\beta_i \sin x_i,$$

$$D_i = \operatorname{ch} x_i, \qquad E_i = \frac{1}{\beta_i}\operatorname{sh} x_i, \qquad F_i = +\beta_i \operatorname{sh} x_i,$$

la matrice de transfert de la première moitié du système s'écrit dans le plan de symétrie radial zOx :

$$[T_{1x}] = \begin{bmatrix} 1 & \Delta/2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} D_2 & E_2 \\ F_2 & D_2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} A_1 & B_1 \\ C_1 & A_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix}.$$

Celle de la seconde moitié s'écrira

$$[T_{2x}] = \begin{bmatrix} A_{22} & A_{12} \\ A_{21} & A_{11} \end{bmatrix},$$

d'où

$$(1) \qquad [T_x] \times [T_{2x}] \times [T_{1x}] = \begin{bmatrix} A_{11}A_{22} + A_{12}A_{21} & 2A_{12}A_{22} \\ 2A_{11}A_{21} & A_{11}A_{22} + A_{12}A_{21} \end{bmatrix}.$$

On a une matrice analogue dans le plan zOy.

On obtient, pour la distance focale f et la position p des foyers par rapport à la face de sortie du système

$$(2) \qquad \frac{1}{f} = -2A_{11}A_{21}, \qquad \frac{p-f}{f} = 2A_{12}A_{21}.$$

On calcule ainsi f_x, f_y, p_x et p_y. Le système sera équivalent à une lentille de révolution si

$$(3) \qquad f_x = f_y, \quad \text{et} \quad p_x = p_y,$$

soit

$$(A_{11}A_{21})_x = (A_{11}A_{21})_y \quad \text{et} \quad (A_{12}A_{21})_x = (A_{12}A_{21})_y.$$

Après quelques manipulations, ces conditions peuvent être explicitées sous la forme d'une première équation

$$(4) \qquad f(x_1, x_2, \operatorname{tg} x_1, \operatorname{th} x_1, \operatorname{tg} x_2, \operatorname{th} x_2) = 0$$

qui, ici, doit être résolue sous la forme $x_1 = \varphi(x_2)$. Les couples (x_2, x_1) qui satisfont à l'équation (4), permettent de calculer δ au moyen d'une deuxième équation déduite des conditions (3), puis $f = f_x = f_y$ et $p = p_x = p_y$. Seules les valeurs positives de δ conduisent à des systèmes physiquement réalisables.

Résultats des calculs. — L'équation (4) a été résolue à l'aide d'une machine IBM 650 pour $0 \leq x_1$, $x_2 \leq 2\pi$. La fonction $x_1 = \varphi(x_2)$ a plusieurs déterminations : elle est représentée sur la figure 2. On en déduit les valeurs de δ, f et p. Nous n'avons porté sur les figures 3, 4 et 5 que les courbes correspondant à la détermination intéressante de $x_1 = \varphi(x_2)$, c'est-à-dire celle qui conduit à $\delta \geq 0$, avec x_1, $x_2 \leq 3\pi/2$ (courbe telle que $2,2 < x_1 < 3,5$ et $0 < x_2 < 3\pi/2$). Le système particulier envisagé permet bien de réaliser une lentille équivalente à une lentille ronde, mais ici encore, les foyers sont immergés ($p < 0$). La convergence peut être rendue très supérieure à celle d'un doublet, pour des excitations équivalentes ($f/L \simeq 5.10^{-3}$ par exemple). Pour $x_2 = x_1 = \pi$ (avec $\lambda = 0$), chaque doublet est équivalent

à un système de révolution : l'association des deux doublets sera alors un système de révolution quel que soit δ. Cette possibilité est traduite par

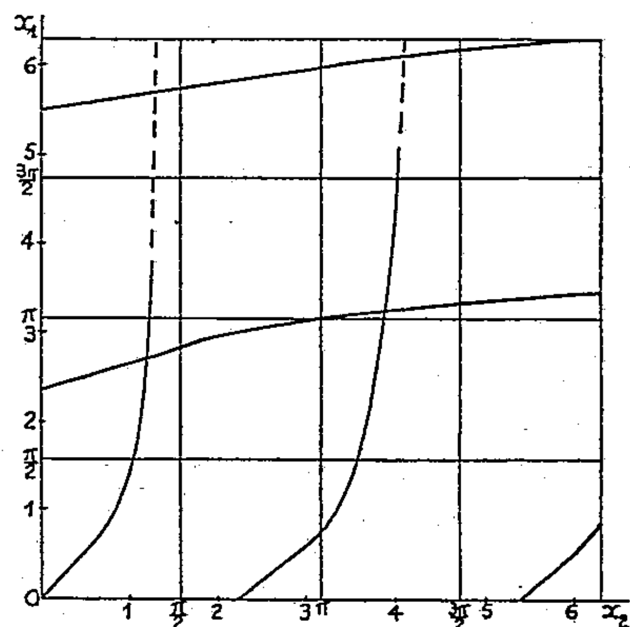


Fig. 2.

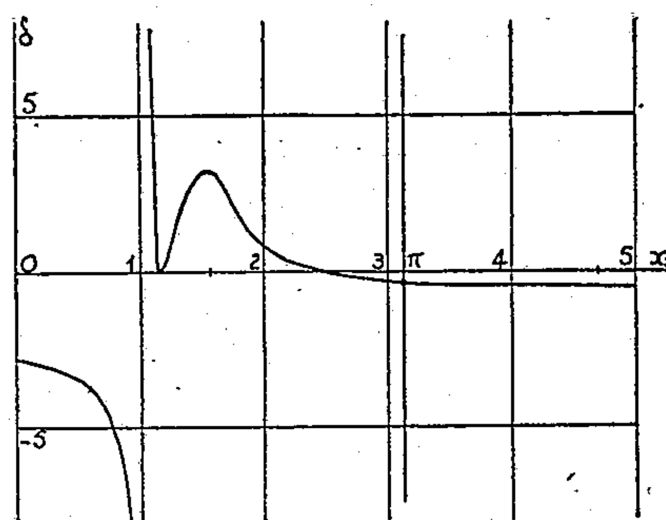


Fig. 3.

la courbe $x_2 = \pi$ sur les figures 3, 4 et 5. Mais là encore, en partant des deux doublets à foyers immergés, on ne peut pas obtenir un ensemble à foyers extérieurs, la distance focale de chaque doublet étant toujours

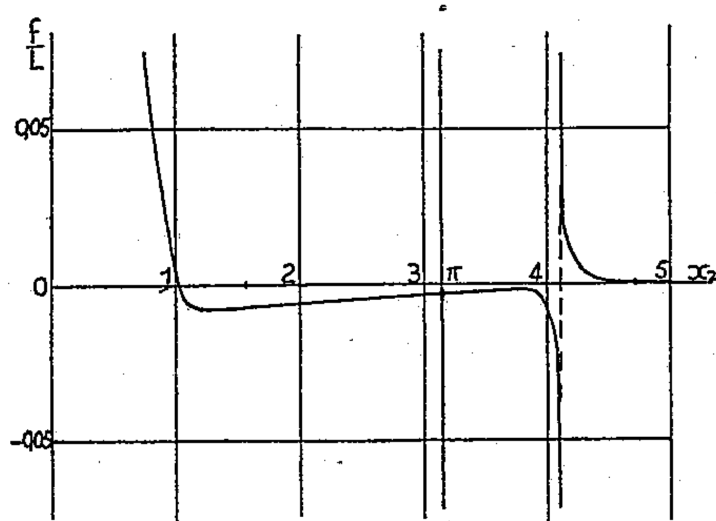


Fig. 4.

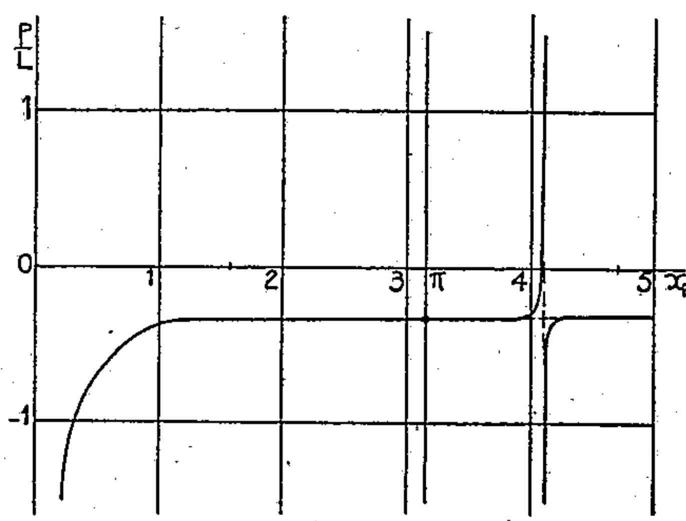


Fig. 5.

plus faible que la distance des foyers aux faces extérieures des lentilles.

En conclusion, l'ensemble symétrique formé de deux doublets identiques pourra former une lentille de projection à très fort grandissement, bien supérieur à celui d'un doublet unique, mais dans le cas où $\lambda = 0$, on ne peut obtenir de lentille à foyers extérieurs.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) A. SEPTIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1983.

(Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité de la Faculté des Sciences, B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Seine.)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Construction d'un microscope à émission fonctionnant en impulsions à très haute tension.* Note de M. **Jean Gardez**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le pouvoir séparateur d'un microscope électronique à émission a pour valeur théorique, dans le plan du cercle de moindre diffusion K (Φ_0/E_0), avec $K \simeq 1$, Φ_0 énergie de sortie la plus probable des électrons, E_0 champ électrique régnant sur la cathode.

La valeur de E_0 est liée à la tension d'alimentation V_0 de la lentille à immersion et à la distance c du wehnelt à l'anode, mais elle reste très inférieure à celle du champ régnant dans l'espace wehnelt-anode [1] par suite de l'effet d'écran du wehnelt et de la convergence de l'espace-objet wehnelt. Pour une distance c de 2 mm, E_0 exprimé en volt par centimètre est de l'ordre de 0,4 à 0,8 V_0 avec V_0 en volt.

Le pouvoir séparateur théorique sera d'autant meilleur que E_0 sera plus grand. Mais si l'on augmente la tension V_0, on est limité par les microdécharges dont le seuil d'apparition [2] obéit à une loi de la forme $V_0^3/c = a$, a ayant pour valeur 0,3 à $0,4.10^{15}$ volt^3/cm pour le cuivre. Nous avons voulu, pour accroître la tension admissible, essayer de reculer la tension-seuil des microdécharges. Il ne pouvait être question de jouer sur le mécanisme d'initiation (qui, d'ailleurs, n'influe pas sur la tension-seuil) mais sur le phénomène de cascade qui se développe une fois les microdécharges amorcées. Pour cela nous avons agi sur la forme de l'anode et surtout sur le temps d'application de la tension.

1. Nous avons adopté une forme d'anode limitant l'influence des microdécharges et leur dégénérescence en étincelle. Une extrémité légèrement conique de l'anode permet de rejeter en dehors de l'axe optique les microdécharges; elle évite également que le phénomène de cascade de l'une à l'autre des surfaces en regard intéresse toujours la même aire et produise un échauffement local.

Une résistance interne faible (6 400 Ω) du générateur d'impulsion limite, d'autre part, l'action directe de ces microdécharges sur la tension.

2. Le courant de microdécharges atteint son maximum vers 10^{-4} à 10^{-5} s après l'application de la tension [2]. En alimentant le microscope avec des impulsions d'une durée inférieure à 10^{-5} s le seuil des claquages doit s'élever.

Pour vérifier ces prévisions, il a été construit dans ce but [3] un générateur d'impulsions de 100 kV (durée $\tau = 2$ µs, taux de répétition, 200 par seconde).

Le choix de la largeur τ du sommet de l'impulsion résulte d'un compromis entre deux considérations :

— une diminution de τ permet d'atteindre une tension maximum V_0

plus élevée pour une distance *c* donnée; par exemple, on a observé que le seuil des décharges disruptives est de 75 kV avec des impulsions de 10 μs et de 95 kV avec des impulsions de 1 μs;

— une augmentation de τ accroît la luminosité et diminue, sur l'enregistrement photographique, l'importance relative des aberrations chromatiques dues aux périodes de variations de la tension.

L'objectif du microscope est constitué :

— d'un wehnelt plan, en cuivre fondu sous vide, percé d'un trou de 1,42 mm de diamètre;

— d'une anode en laiton, en forme de cône dont l'extrémité arrondie présente à l'origine un angle d'ouverture de 84° qui se ferme rapidement en un angle de 80°. Cette forme a permis de multiplier par 1,3 la tension de service par rapport à la forme plane de l'extrémité de l'anode;

— d'un isolant cylindrique, support du wehnelt. La section trapézoïdale (le plus grand côté vers le wehnelt) a été adoptée pour essayer de régulariser la répartition du potentiel, le long de l'isolant, de hauteur totale 8,5 cm.

Le chauffage de l'objet a été effectué par bombardement électronique et permet d'atteindre 1900° C environ.

Les résultats obtenus sont les suivants :

— Dans des conditions moyennes de fonctionnement (vide de 10^{-4} mm Hg; électrodes ayant fonctionné pendant plusieurs heures, parfois avec des claquages), et pour une distance wehnelt-anode de 1,95 mm, la tension de service de l'objectif est en régime continu de 30 kV, et de 74 kV en tension impulsionnelle.

— Dans de très bonnes conditions (électrodes propres, après formation) nous avons pu monter la tension des impulsions jusqu'à 82 kV.

— A 100 kV, en impulsions, il faut admettre pratiquement une distance *c* égale à 2,73 mm — la tension continue correspondante est alors de l'ordre de 40 à 45 kV.

Ces résultats prouvent que le fonctionnement en impulsions permet d'améliorer le pouvoir séparateur de 2,5 à 2,8 et d'obtenir des champs élevés de l'ordre de 50 à 55 kV/cm au voisinage de la cathode, ce qui présente un intérêt pour certaines études telles que l'observation des cathodes à oxydes en régime de saturation.

Les mesures expérimentales du pouvoir séparateur n'ont pas encore été faites et seront publiées ultérieurement. Nous présentons toutefois quelques photographies obtenues avec le microscope qui vient d'être décrit. Les photographies 1 et 2 représentent la même portion d'un objet de niobium; la première est prise en continu, la seconde en impulsions. La différence de contraste provient en partie de la différence de température (l'objet est plus chauffé en impulsions qu'en continu). La troisième photographie

représente du nickel activé par du baryum, le microscope étant alimenté avec une tension impulsionnelle.





Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Tension continue 28 kV, objet de niobium (G ~ 250).

Fig. 2. — Tension impulsionnelle 73 kV, objet de niobium (G ~ 250).

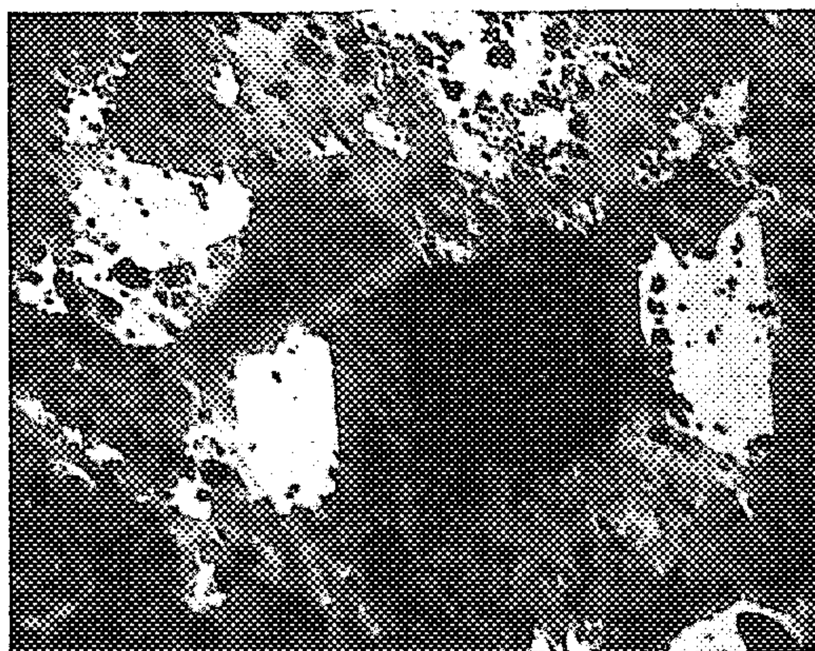


Fig. 3. — Tension impulsionnelle 70 kV, objet de nickel activé au baryum (G ~ 250).

(1) A. Septier, *Ann. Radioélectr.*, 9, 1954, p. 374.
(2) R. Arnal, *Ann. Phys.*, Paris, 10, 1955, p. 830-873.
(3) J. Gardez, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1023.

(*Laboratoire d'Électronique de la Sorbonne* B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Sur la formation d'or et de cuivre hexagonaux par condensation de vapeur sur la face de clivage* (0001) *de monocristaux de zinc.* Note de MM. **Jean-Jacques Couderc**, **Jean Garigue**, **Lucien Lafourcade** et **Quat Ti Nguyen**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Des dépôts d'or et de cuivre sont obtenus par vaporisation thermique sur une face de clivage de zinc. Le dépôt est corrodé progressivement par un faisceau d'ions. La structure hexagonale devient de plus en plus nette à mesure que la corrosion se poursuit.

Le support utilisé est un monocristal de zinc préparé par nos soins. La face (0001) fraîchement clivée est observée dans le diffractographe. Après un nettoyage ionique, le support est examiné sous l'azimuth $[01\bar{1}0]$. Le diagramme obtenu est schématisé par la figure 1. On note sur le diagramme des réflexions interdites (0001), (0003), etc. et $(30\bar{3}1)$, $(30\bar{3}3)$, etc. Raether [1] a montré que ces réflexions (marquées d'une croix sur la figure 1) sont dues à la composition de deux vecteurs du réseau réciproque correspondant à des réflexions intenses : $\vec{A} + \vec{B} = \vec{C}$ (effet dynamique).

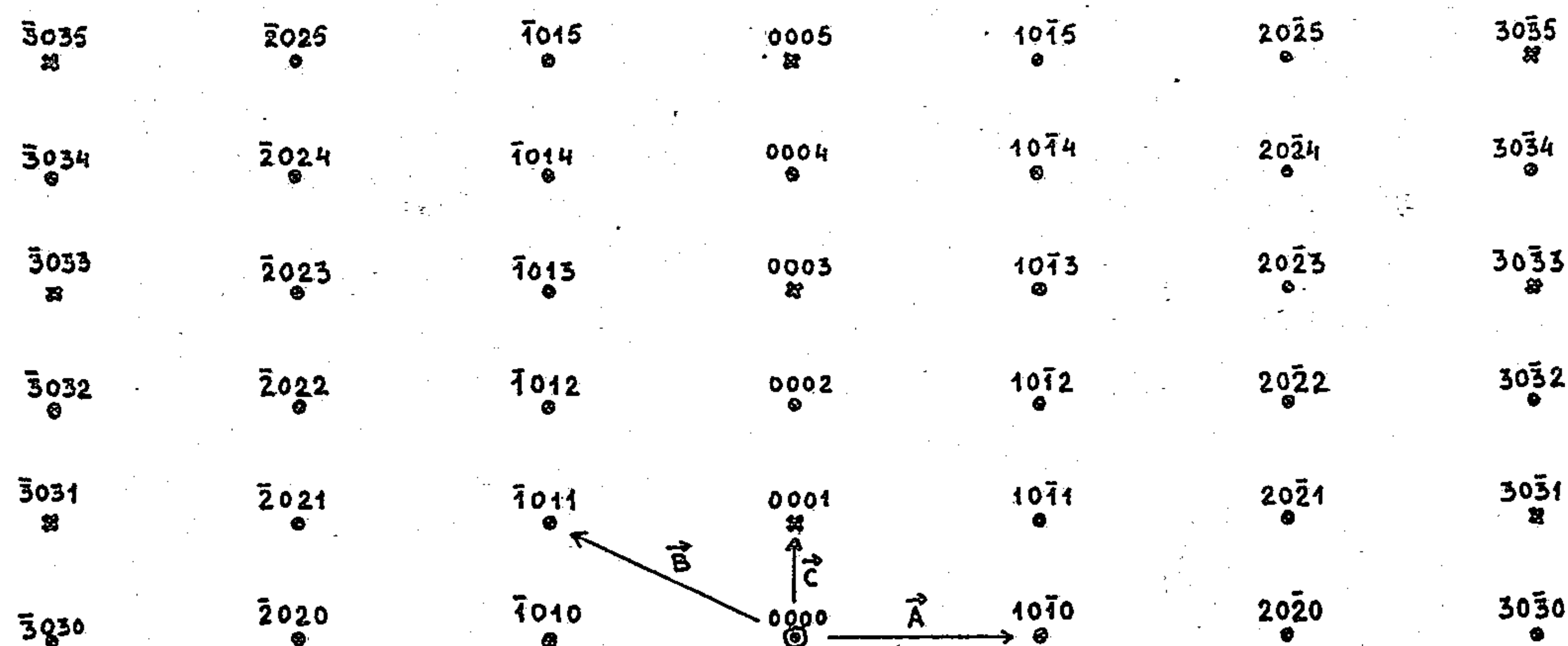


Fig. 1.

1. *Dépôts d'or* (*fig.* 2 B). — On vaporise 8 mg d'or sous une incidence presque rasante. Une corrosion progressive du dépôt s'effectue à l'aide d'un canon à ions oscillant placé à l'intérieur de l'appareil [2]. On observe successivement les diagrammes suivants :

B_1 : observé immédiatement après le dépôt d'or. Il est semblable au diagramme de macle obtenu sur la face (111) d'un monocristal de cuivre, dont l'interprétation a été fournie dans une Note précédente [2]. Il correspond donc à une structure CFC (cubique à faces centrées).

B_2 : observé dès le début du décapage ionique.

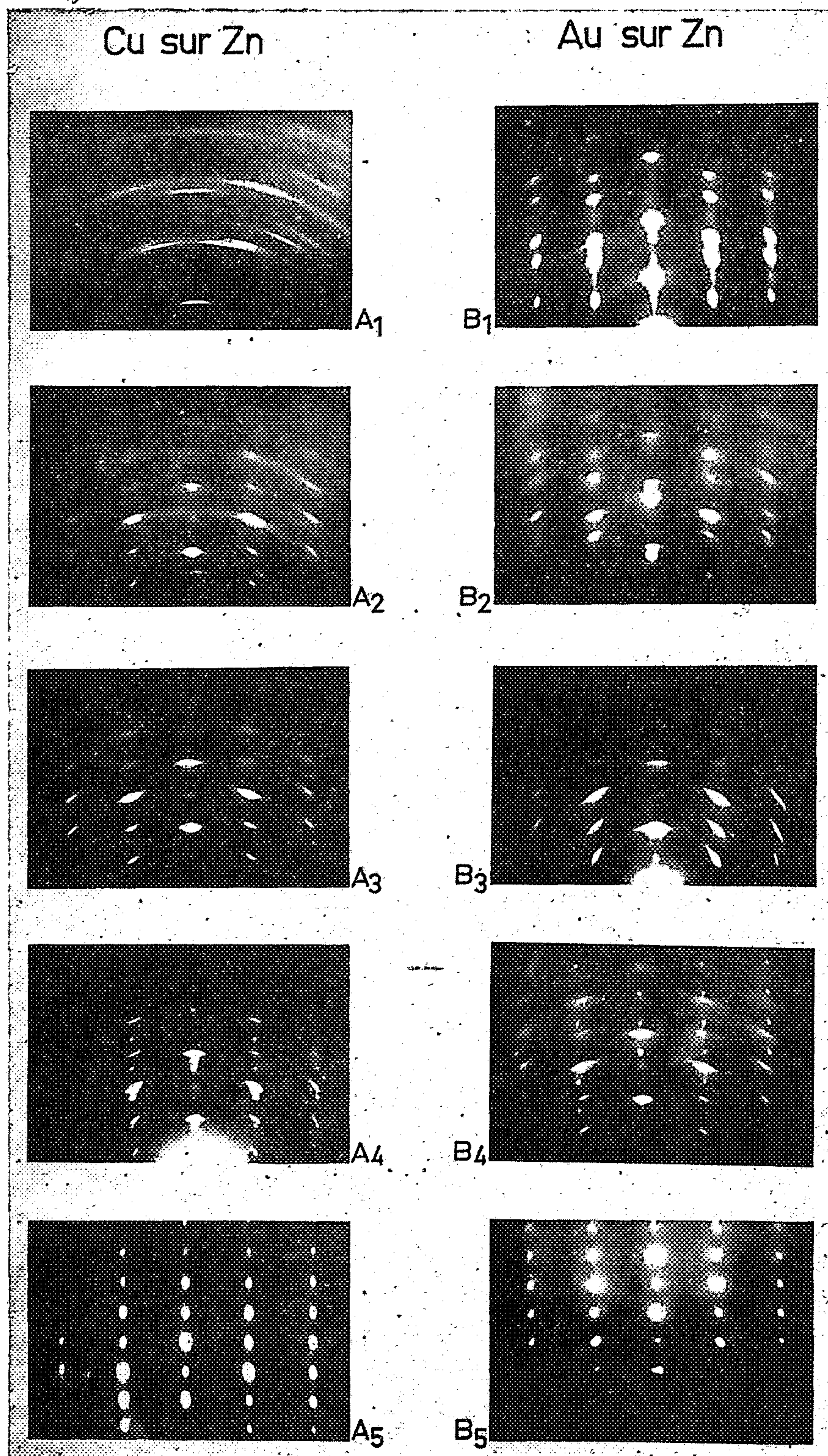


Fig. 2.

B_3 : caractéristique d'un réseau hexagonal de paramètres $a = 2{,}79$ Å et $c = 4{,}40$ Å ($c/a = 1{,}58$) différents de ceux du support. La distance minimale entre les atomes d'or dans le système CFC est de 2,88 Å, il y aurait donc une contraction de 3 % environ des distances interatomiques dans le plan de base et 6 % normalement à ce plan.

B_4 : où apparaissent simultanément les réflexions du support et du dépôt d'or.

B_5 : correspondant au support.

Nous avons essayé, sans succès, d'obtenir directement le diagramme B_3 en évaporant de très faibles quantités d'or sous des incidences variables. Nous ne pouvons donc affirmer que l'or se dépose successivement en couche hexagonale au voisinage du support puis en couche CFC. Il est possible que le bombardement ionique provoque un réarrangement des atomes à l'intérieur du dépôt.

Notons que des films d'or hexagonaux ont déjà été observés ([3]) à des températures supérieures à 550° C.

2. *Dépôts de cuivre* (*fig.* 2 A). — Les conditions d'évaporation et d'observation sont les mêmes que pour l'or. On obtient les diagrammes :

A_1 : formé d'anneaux Debye-Scherrer, légèrement discontinus. Il correspond à une couche de structure CFC et presque polycristalline.

A_2 et A_3 : caractéristiques d'un réseau hexagonal de paramètres $a = 2{,}72$ Å et $c = 4{,}43$ Å. La distance minimale des atomes de cuivre dans le système CFC est de 2,56 Å, il y a donc cette fois une augmentation de 6 % environ des constantes réticulaires. La vapeur du rapport $c/a = 1{,}63$ est en bon accord avec celle du rapport théorique calculé (1,633).

A_4 : où se superposent les réflexions du dépôt de cuivre et du support.

A_5 : caractéristique du support.

Ces diagrammes montrent que la structure du dépôt de cuivre est analogue à celle de l'or.

(1) H. Ræther, *Hand. Physik*, Berlin, 32, 1957, p. 464.

(2) L. Lafourcade, P. Larroque et Quat Ti Nguyen, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 230 et 390.

(3) Z. G. Pinsker, *Electron Diffraction*, London, 1953, p. 196.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

OPTIQUE. — *Sur le déplacement avec l'angle d'incidence du minimum du facteur de réflexion de l'argent dans l'ultraviolet.* Note (*) de M. **Florin Abelès** et Mlle **Françoise Dorel**, présentée par M. Jean Lecomte.

Contrairement à un travail récent, il n'est pas nécessaire de supposer qu'il existe une couche superficielle sur une surface d'argent massif pour expliquer le déplacement, avec l'angle d'incidence, du minimum du facteur de réflexion de l'argent dans l'ultraviolet.

Dans un article récent, Skornyakov et Sasovskaya (1) ont effectué des mesures du facteur de réflexion R de l'argent en fonction de l'angle d'incidence φ, dans la région comprise entre 3 000 et 3 400 Å. On sait que, pour l'incidence normale, il y a un minimum de R vers 3 200 Å. Les auteurs en question ont examiné la façon dont ce minimum se déplace, lorsqu'on fait varier l'angle d'incidence. Ils ont trouvé que, pour $\varphi = 25$, 45 et 65°, les positions du minimum de R se trouvent à $\lambda = 3\,225$, 3 217 et 3 200 Å respectivement, et ils ont attribué ce déplacement à une structure superficielle de l'argent différente de celle correspondant au métal pur. D'après ces auteurs, les résultats de ces expériences seraient une confirmation de l'existence d'une couche superficielle sur une surface d'argent massif.

Nous voulons montrer que le déplacement du minimum de R peut être dû simplement à la variation de φ, sans qu'il soit nécessaire d'introduire l'hypothèse d'une couche superficielle sur l'argent. A cet effet, nous avons calculé les valeurs de R pour $\varphi = 0$, 25, 45 et 65°, en supposant qu'il s'agit d'une surface plane d'argent au contact de l'air. Les valeurs de l'indice de réfraction complexe $n - ik$ de l'argent sont celles que nous avons obtenues dans une précédente étude. Les résultats du calcul sont résumés dans le tableau suivant, où les indices $\perp$ et $\parallel$ se rapportent à une vibration incidente perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence, tandis que R_n représente le facteur de réflexion pour la lumière naturelle.

	λ (mμ)...	299.	306.	313.	317.	320.	328.	344.	362.
	n	1,35	1,28	1,16	1,05	0,82	0,40	0,20	0,15
	k	0,965	0,720	0,49	0,41	0,375	0,60	1,11	1,45
	R_0	0,163	0,104	0,054	$0{,}038_5$	0,050	0,310	0,700	0,825
25°	$R_\perp$	0,196	0,130	$0{,}071_5$	0,053	0,073	0,468	0,746	0,853
25°	$R_\parallel$	0,134	0,082	0,040	0,027	0,032	0,261	0,679	0,814
25°	R_n	0,165	0,106	$0{,}055_5$	0,040	0,053	0,365	0,713	0,834
45°	$R_\perp$	0,286	0,196	0,140	0,106	0,162	0,555	0,810	0,886
45°	$R_\parallel$	0,082	0,039	0,020	0,011	0,026	0,308	0,656	0,785
45°	R_n	0,184	0,118	0,080	0,059	0,094	0,432	0,733	0,836
65°	$R_\perp$	0,480	0,399	0,304	0,303	0,394	0,740	0,896	0,929
65°	$R_\parallel$	0,083	0,066	0,060	0,072	0,180	0,510	0,735	0,795
65°	R_n	0,282	0,232	0,182	0,188	0,287	0,625	0,815	0,862

On constate que les minimums de R_n, $R_\perp$ et $R_\parallel$ ont lieu, pour une incidence donnée, pour la même longueur d'onde λ_m. L'état de polarisation de la lumière utilisée par Skornyakov et Sasovskaya n'est pas indiqué dans leur travail. Pour $\varphi = 25$, 45 et 65°, les valeurs de λ_m sont 3 188, 3 180 et 3 157 Å respectivement. Quoique les valeurs de λ_m ne soient pas les mêmes que celles indiquées en (1), le déplacement de λ_m avec φ est pratiquement le même.

Il convient de remarquer qu'un déplacement analogue devrait avoir lieu au voisinage du minimum de R pour l'or et pour le cuivre.

En conclusion, le déplacement du minimum de R avec φ ne permet pas de reconnaître simplement l'existence d'une inhomogénéité en profondeur de l'argent.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) G. P. Skornyakov et I. I. Sasovskaya, *Optika y spektroskopia*, 8, n° 2, août 1959, p. 249.

OPTIQUE. — *Sur l'origine des effets de polarisation et de diffraction dans les réseaux optiques.* Note (*) de MM. **André Maréchal** et **George W. Stroke**, présentée par M. Armand de Gramont.

Les conditions aux limites à satisfaire sur la surface des sillons d'un réseau métallique conduisent à des répartitions de champs diffractés dans les divers ordres très différentes suivant l'orientation du vecteur électrique transporté par l'onde incidente. L'interprétation des effets de polarisation observés dans les réseaux optiques en résulte. Des expériences en ondes centimétriques ont permis la vérification.

L'interprétation détaillée des phénomènes de diffraction par un réseau plan utilisé par réflexion a donné lieu à de nombreuses études ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), et l'on ne semble généralement pas mettre en doute la validité de l'approximation des ondes scalaires qui néglige le caractère vectoriel des radiations électromagnétiques dans leur interaction avec la surface du réseau. Cette approximation conduit à admettre que la largeur des facettes des sillons et la direction d'incidence déterminent la répartition du flux diffracté entre les différents ordres.

Or, l'étude expérimentale de la directivité faite avec des réseaux plans réfléchissants fait apparaître des divergences d'autant plus importantes que la constante d'espacement du réseau est plus petite ([4]), particulièrement lorsque celle-ci devient comparable à la longueur d'onde.

En fait on se trouve dans ces phénomènes en présence d'un problème d'ondes électromagnétiques devant satisfaire à des conditions aux limites imposées par la structure et la nature de la surface du réseau. Les conséquences de ce fait n'ont pas été dégagées jusqu'ici. W. C. Meecham ([5]) a calculé pour une seule polarisation l'énergie réfléchie dans les divers ordres d'un réseau à marches peu inclinées au moyen d'une méthode variationnelle qui tient compte du caractère électromagnétique de la lumière. Nous nous sommes proposé plus généralement de dégager le rôle que les conditions aux limites jouent dans l'origine des phénomènes de diffraction et de polarisation que l'on trouve dans les différents ordres.

Examinons, pour commencer, le cas simple des structures à parois planes, infiniment conductrices en présence d'ondes planes progressives ou stationnaires polarisées. Soit $Oxyz$ un trièdre où z représente la direction de propagation. On démontre d'abord facilement que lorsqu'une onde caractérisée par un vecteur $\vec{E}$ porté par Ox se propage parallèlement à une paroi plane parallèle à Oyz (*fig.* 1, *a*) (onde que nous appellerons $E_{\perp}$), les courants parallèles à Oz induits dans la paroi correspondent au déplacement de charges superficielles nécessaires à la discontinuité de la composante normale du champ électrique et satisfont aussi à la relation de Maxwell-Ampère pour le champ magnétique. On en conclut qu'une paroi ainsi définie ne perturbe pas la propagation de l'onde plane.

On peut ensuite examiner la structure indéfiniment large telle que celle

de la figure 1 *b*, où les parois verticales (parallèles à Oyz) satisfont à la condition précédente ($\vec{E}$ normal à ces parois) et où les plans horizontaux sont distants de $m\lambda/2$ (m est un entier), mais dont les largeurs (suivant x) ont des valeurs quelconques. On prévoit que les diverses ondes réfléchies se raccordent sans discontinuité pour fournir une onde plane identique à celle qu'on aurait pour un miroir unique. Finalement, si l'on applique le même raisonnement à un réseau plan à marches rectangulaires (*fig.* 1, *c*) à facettes horizontales (parallèles à Oxy) distantes de $m\lambda/2$, on conclut que ce réseau ne rayonnera d'énergie que dans un seul ordre ([6]), se comportant comme un miroir horizontal parfait, même si cette structure devait conduire, suivant les théories de diffraction classiques, à l'existence d'autres ordres.

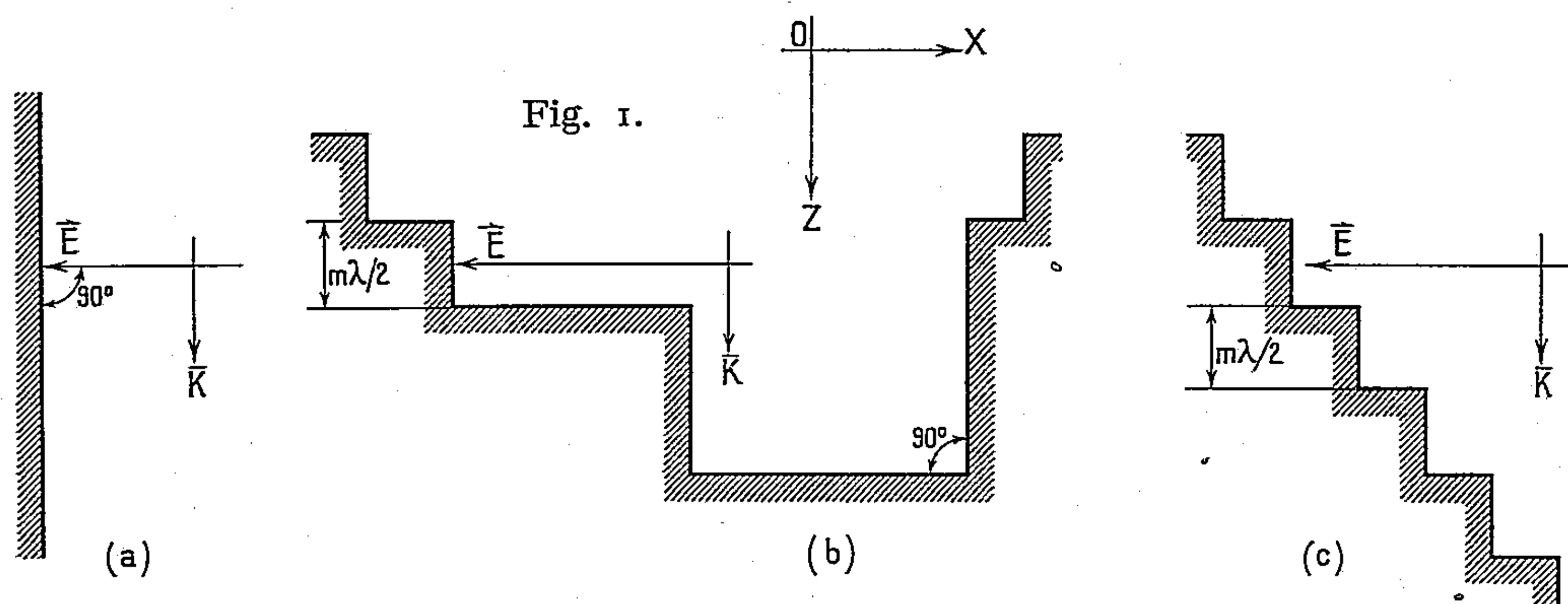


Fig. 1.

Dans le cas du champ $E_{\parallel}$ ($\vec{E}$, porté par Oy, parallèle aux parois verticales définies par Oyz) la situation est très différente et la solution de l'équation d'onde n'est pas simple; on prévoit un comportement beaucoup plus complexe, en particulier dans le cas du réseau, ainsi que l'apparition d'énergie dans les autres ordres. On prévoit aussi que dans le cas général (celui des incidences obliques, pour des radiations correspondant aux deux états de polarisation et des espacements de marches différents de $m\lambda/2$), la distribution d'intensités et la nature de la polarisation dans les divers ordres est fondamentalement liée aux conditions aux limites admissibles qui doivent être appliquées au champ total sur la surface du réseau.

Les vérifications expérimentales ont été entreprises dans le domaine des ondes centimétriques ($\lambda = 3{,}42$ cm). Le réseau, utilisé par réflexion, est constitué par 18 marches en laiton rectangulaires, de 2λ de profondeur (suivant Oz) et de 1λ de large (suivant Ox). On enregistre, d'une part, l'intensité $\vec{E}.\vec{E}^*$ du champ stationnaire formé près du réseau, dans un plan horizontal suivant Ox ainsi que dans un plan vertical suivant Oz, à l'aide d'une sonde cristalline longue de $\lambda/2$ environ parallèle à $\vec{E}$. D'autre part, au moyen d'un paraboloïde de 50 cm de diamètre et de 25 cm de focale, identique à l'antenne source, on mesure l'énergie incidente ainsi que l'énergie dans l'ordre latéral $m = 3$ (à 36° 52′ environ de la verticale) pour les deux polarisations dans une région éloignée de 2,5 m environ du

réseau, ordre qui, par une théorie de diffraction classique, devrait avoir 26 % environ de l'intensité de l'ordre $m = 4$. On trouve les résultats suivants, très différents pour les polarisations $E_\perp$ ou $E_\parallel$: 1° Le champ stationnaire horizontal correspondant à $E_\perp$ ne se distingue pratiquement aucunement de celui obtenu par réflexion sur un miroir plan (champ également mesuré), ne montrant aucune modulation, alors que celui correspondant à $E_\parallel$

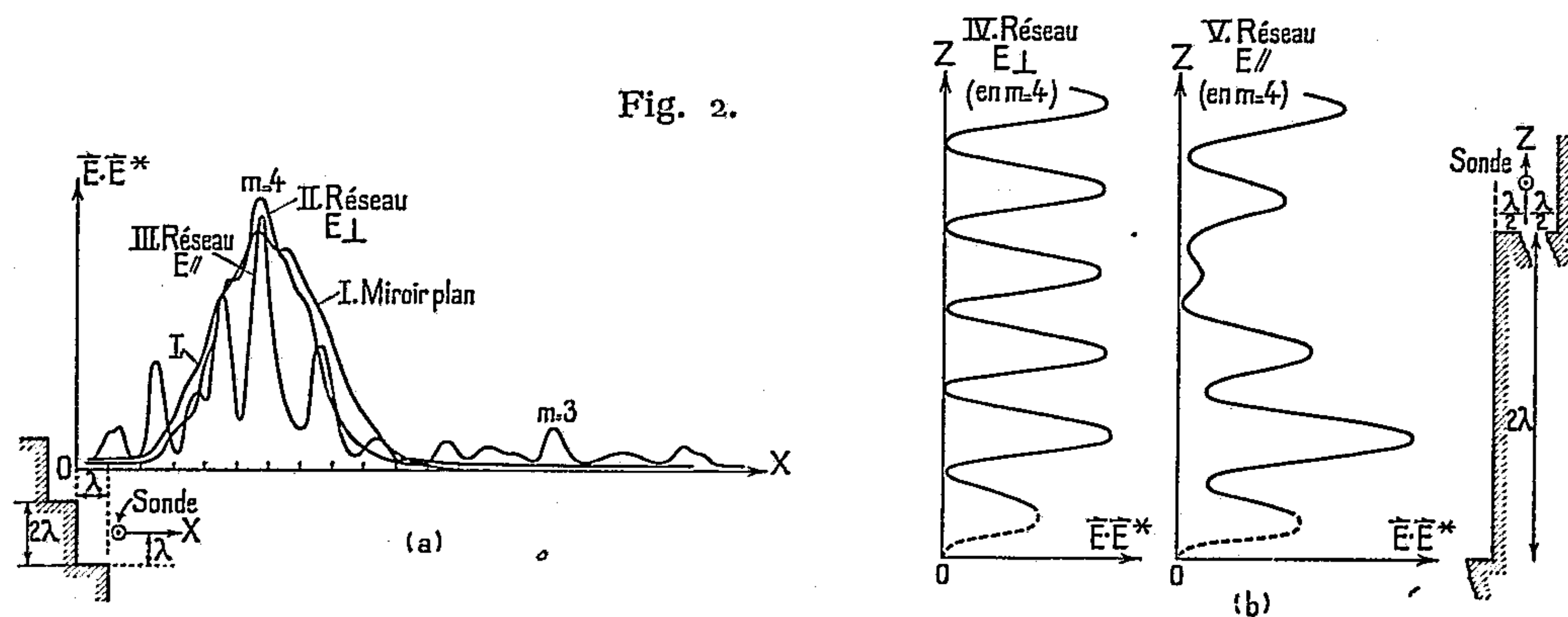


Fig. 2.

montre de très fortes modulations dont les maximums, d'ailleurs, ne suivent pas la périodicité des facettes; 2° Même pour le réseau à arêtes légèrement arrondies utilisé (arrondi prenant 0,32 cm sur la largeur de 3,42 cm des facettes) on ne trouve que $1,2.10^{-4}$ de l'énergie incidente dans l'ordre $m = 3$ pour la polarisation $E_\perp$, alors qu'on en trouve 180 fois plus, à savoir $2,16.10^{-2}$ dans le même ordre pour la polarisation $E_\parallel$. Nous montrons (*fig.* 2) cinq courbes expérimentales correspondant aux mesures du champ stationnaire près du réseau. (La surface d'onde incidente n'était pas suffisamment plane pour donner des courbes idéales, tout en permettant d'obtenir des courbes significatives, et il est nécessaire de comparer les courbes II et III avec la courbe I.) Ces résultats s'interprètent qualitativement à l'aide des considérations théoriques qui précèdent.

En conclusion, les conditions aux limites se traduisent par des répartitions de champs diffractés qui sont très différentes pour les deux états de polarisation, surtout si les constantes d'espacement des sillons sont comparables à la longueur d'onde. De même, la répartition d'énergie entre les divers ordres dépendra en premier lieu de la polarisation (7). C'est ainsi que si l'onde incidente transporte de la lumière naturelle, on pourra observer dans certains ordres des effets de polarisation importants.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) H. A. Rowland, *Phil. Mag.*, 35, 1893, p. 397.

(2) Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 79, 1907, p. 399.

(3) A. A. Michelson, *Studies in Optics*, The Univ. of Chicago Press, 1927, chap. 8, p. 89.

(4) R. P. Madden et J. Strong, *Classical Optics*, J. Strong, W. H. Freeman and Co, San Francisco, 1958, p. 597 à 608.

(5) W. C. Meecham, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 361.

(6) Propriété signalée aussi par W. C. Meecham (5).

(7) J. H. Rohrbaugh et al., *J. Opt, Soc. Am.*, 48, 1958, p. 704 et 710.

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Pouvoir rotatoire magnétique des carbures mono-acétyléniques linéaires.* Note (*) de MM. **Fernand Gallais** et **Jean-François Labarre**, présentée par M. Paul Pascal.

L'incrément magnéto-optique de la liaison acétylénique est déduit de l'étude d'une douzaine d'alcynes linéaires. Cet incrément est le même pour toutes les positions de la liaison, sauf pour la position 2-3 à laquelle correspond une dépréciation sensible.

Les déterminations magnétooptiques relatives aux carbures acétyléniques sont en petit nombre puiqu'on connaît seulement les constantes de l'acétylène à l'état gazeux ([1]), de l'heptyne-1 et de l'octyne-1 à l'état liquide ([2]); en outre, ces déterminations portent uniquement sur des carbures dans lesquels la triple liaison est *terminale.*

Poursuivant notre étude des composés non saturés (liaisons π), nous avons effectué pour les alcynes un travail analogue à celui que nous avons réalisé pour les alcènes ([3]). Le tableau ci-dessous groupe l'ensemble des résultats maintenant disponibles. Toutes les valeurs de rotation qui y figurent ont été mesurées au laboratoire. En ce qui concerne l'heptyne-1 et l'octyne-1, nos valeurs concordent avec celles de Moureu et de ses collaborateurs (nombres reproduits entre parenthèses).

N°	Alcynes.	É (°C).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	(A).	(B).	(A)—(B).
1.	Pentyne-1	39-40/$_{749}$	0,6930	1,3860	447	401	46
2.	Hexyne-1	71,5/$_{760}$	0,7150	1,3992	519	474	45
3.	Heptyne-1	98-99/$_{750}$	0,7354	1,4105	593 (595)	547	46
4.	Octyne-1	125,5/$_{749}$	0,7460	1,4159	666 (666)	620	46
5.	Nonyne-1	151/$_{753}$	0,7580	1,4210	739	694	45
6.	Décyne-1	69/$_{11}$	0,7689	1,4269	812	766	46
			Moyenne				45,$_8$
7.	Hexyne-2	84/$_{760}$	0,7325	1,4150	501	474	27
8.	Heptyne-2	110,5/$_{750}$	0,7468	1,4239	576	547	29
9.	Octyne-2	138/$_{751}$	0,7583	1,4355	649	620	29
			Moyenne				28,$_3$
10.	Hexyne-3	81/$_{745}$	0,7230	1,4120	519	474	45
11.	Octyne-3	133/$_{750}$	0,7520	1,4250	665	620	45
12.	Octyne-4	133/$_{760}$	0,7517	1,4247	666	620	46
13.	Décyne-5	179-180/$_{760}$ 78/$_{11}$	0,7690	1,4330	812	766	46
			Moyenne générale (sauf nos 7, 8, 9)				45,$_6$

Préparations. — Les carbures nos 1, 2, 3 ont été préparés par l'action du bromure d'alkyle correspondant sur l'acétylure de sodium au sein de l'ammoniac liquide [4]. La méthode n'étant plus directement utilisable pour les carbures homologues, nous avons employé l'action du dérivé monomagnésien du bromure d'éthynyle sur les bromures d'alkyles [5] pour obtenir les carbures nos 4, 5, 6 (Rdt 85-90 %).

Pour la synthèse des carbures nos 7, 8, 9 nous avons mis à profit en les développant les résultats atteints par Gaudemar [6] dans l'étude des réactions du bromure de propargyle sur les bromures d'alkyl-magnésium et d'alkyl-aluminium. Le bromure de propargyle, préparé selon Kirrmann [7] nous a ainsi conduits, en opérant entre + 10° et + 35°, à des carbures qui après purification par $AgNO_3$ alcoolique étaient totalement exempts d'acétyléniques vrais.

Enfin, les alcynes substitués nos 10 à 13, ont été obtenus au sein de l'ammoniac liquide [8], [9], [10] par la même méthode que les carbures nos 1, 2, 3 en partant cette fois des dérivés sodiques substitués R—C≡CNa (eux-mêmes préparés par action de $NaNH_2$ sur les acétyléniques vrais R—C≡CH).

Les constantes physiques de tous les carbures préparés (É : d_4^{20} ; n_D^{20}) figurent dans les premières colonnes du tableau ; elles sont en bon accord avec les publications les plus récentes [11]. Nous avons été à même d'effectuer par ailleurs, grâce à Mme Mathis-Noël, des contrôles de pureté par spectrographie infrarouge (bandes voisines de 3 280 et de 2 100 cm^{-1} pour les alcynes-1 ; de 2 250 cm^{-1} pour les alcynes substitués).

Résultats. — Nous avons rapproché de la rotation magnétique des alcynes (A) celle des alcanes homologues (B) et calculé dans chaque cas la différence (A) — (B) (exprimées en microradians, pour $\lambda = 0{,}580\,\mu$, $t = 20°C$).

On constate immédiatement que cette différence est pratiquement constante pour les alcynes en 1-2. De plus, la valeur moyenne de celle-ci, soit 45,8 μrad, est pratiquement identique à celle qui s'observe pour l'ensemble des autres carbures quelle que soit la position de la triple liaison, *à condition que celle-ci ne se trouve pas en* 2-3. Lorsque la liaison multiple se trouve en 2-3, on trouve par contre une valeur égale en moyenne à 28,3, c'est-à-dire un module inférieur de 17,5 μrad au précédent. On retrouve ici un phénomène analogue à celui observé pour les alcènes.

(*) Séance du 9 novembre 1959.
(1) R. de Mallemann, *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 360-431.
(2) C. Moureu, P. Muller et J. Varin, *Ann. Chim.*, 2, 1914, p. 269-280.
(3) F. Gallais et J.-F. Labarre, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1890.
(4) *Organic Syntheses*, 30, 1950, p. 15.
(5) E. R. H. Jones, L. Skatteböl et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4765-4767.
(6) J. Gaudemar, *Ann. Chim.*, [13], 1, 1956, p. 161-213.
(7) A. Kirrmann, *Bull. Soc. Chim.*, 39, 1926, p. 698.

([8]) E. A. Bried et G. F. Hennion, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1310-1311.

([9]) G. F. Hennion, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 47, 1938, p. 116-121.

([10]) A. O. Zoss et G. F. Hennion, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1151-1153.

([11]) R. Truchet, *Ann. Chim.*, 16, 1931, p. 309-419; S. Thorn, G. F. Hennion et J. A. Nieuwland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 796-797; N. Campbell et L. T. Eby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 216-218; L. Henne et W. Grennlee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 484-485; B. B. Elsner et P. F. M. Paul, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 893-897; R. Y. Levina, E. A. Viktorova et B. B. Berezina, *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 21, 1952, p. 240-242.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectromètre à petit réseau pour les ondes millimétriques* (0,3-1,6 mm). Note (*) de MM. **Armand Hadni** et **Edmond Decamps**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'appareil utilise les techniques de l'infrarouge lointain (la source est une lampe à vapeur de mercure, le récepteur est du type de Golay). Il est caractérisé par des dimensions très réduites et doit permettre la jonction pratique avec les ondes centimétriques.

Le spectromètre (*fig.* 1) a déjà été décrit pour fonctionner avec des réseaux à 8 et 4 traits/mm dans la région de 50 à 350 μ [1] (M_1, M_3, M_5, miroirs plans; M_2, M_4, M_6, miroirs concaves; R, réseau échelette; G, récep-

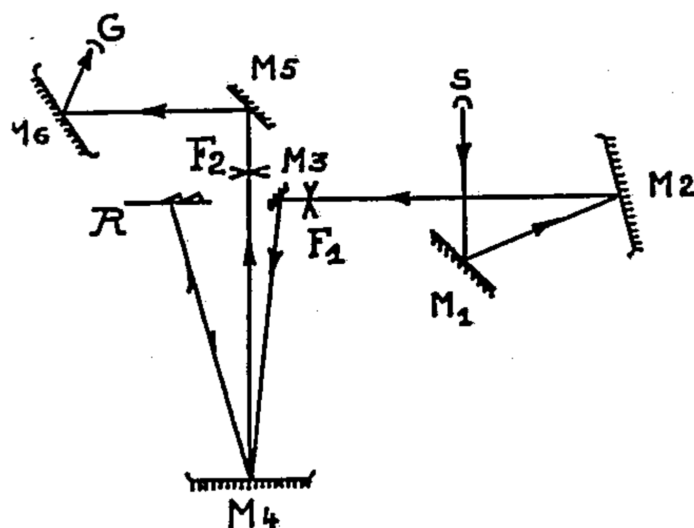


Fig. 1.

teur de Golay; F_1, F_2, fentes; S, source). D'après nos calculs [2], il devait permettre d'aborder commodément le domaine des ondes millimétriques.

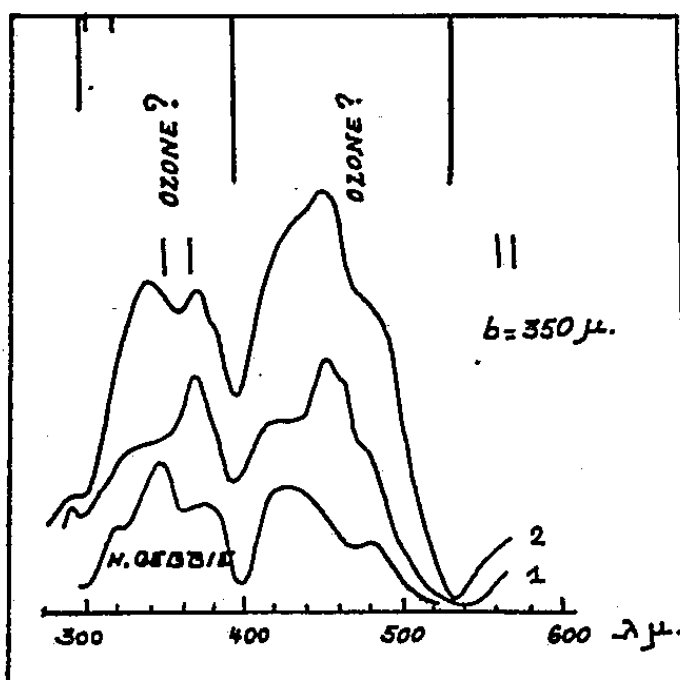


Fig. 2.

Les figures 2, 3 et 4 représentent les spectres donnés par la vapeur d'eau (courbes 2) (en ordonnées : intensités enregistrées directement; en abscisses : longueurs d'onde en microns), en bon accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs (courbes 1 et 1′) à l'aide de deux spectromètres de grandes dimen-

sions utilisant la même constante de temps [3]. Ici, la section droite du faisceau arrivant sur le réseau, mesure 60 mm, les traits sont distants de $b = 350$, 500 ou 1000 μ suivant les réseaux, l'angle de miroitement mesure 30°, lorsqu'on utilise les facettes principales. Il est parfois avantageux de retourner le réseau et d'utiliser l'autre série de facettes : l'angle

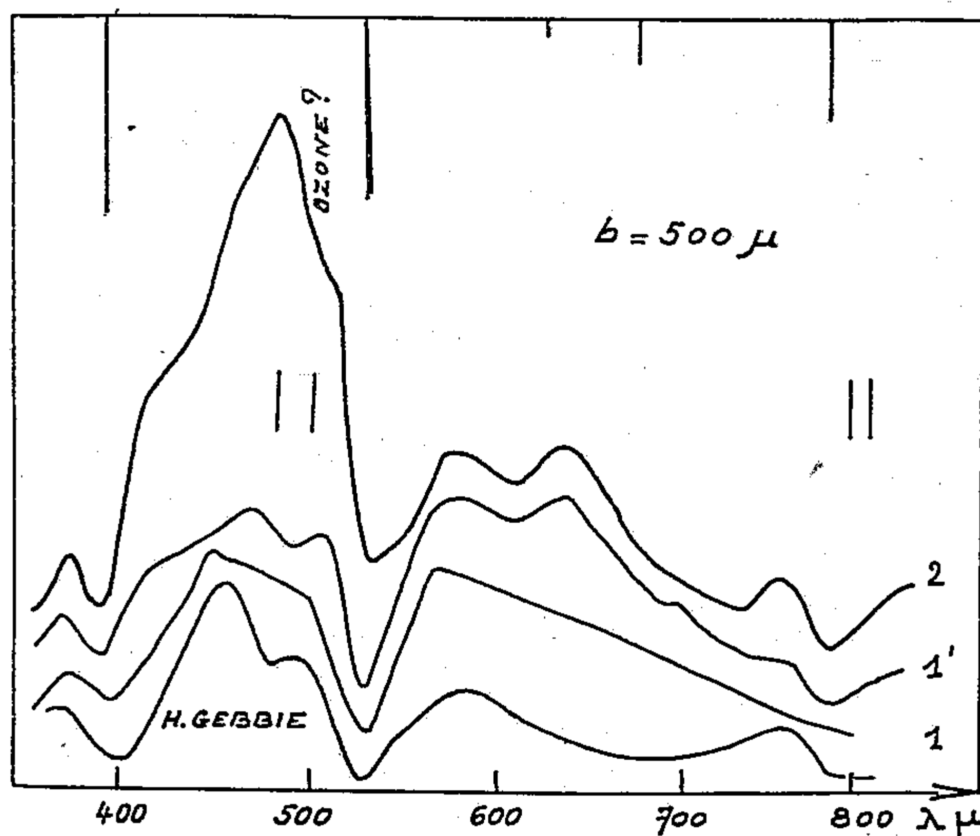


Fig. 3.

de miroitement atteint alors 60° et favorise un autre domaine spectral s'étendant vers de plus grandes longueurs d'ondes. Un petit nombre de réseaux permet ainsi de couvrir plusieurs octaves. Il faut évidemment modifier chaque fois la série des filtres utilisés [1]. Pour le dernier spectre,

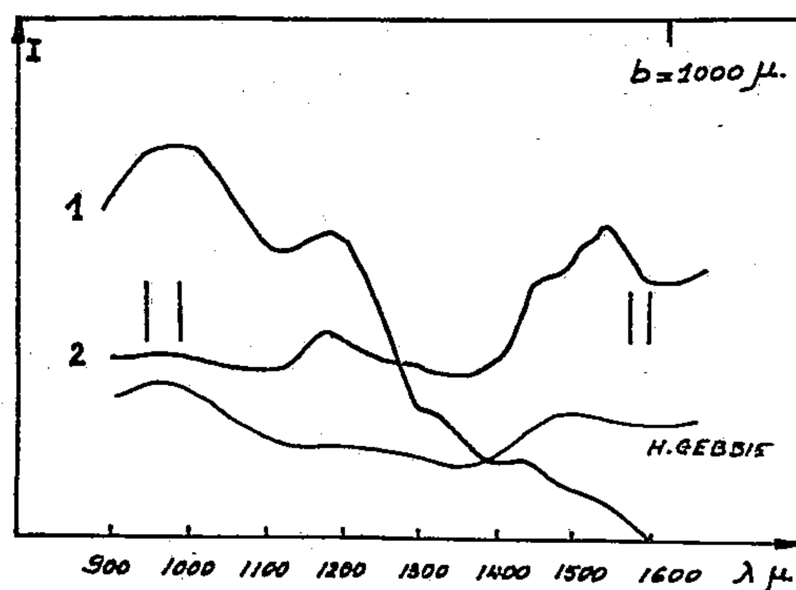


Fig. 4.

on utilise, entre autres : 5 mm de mousse de polythène, deux réseaux filtres à traits horizontaux ($b = 1000$ et 1200 μ), 4 mm de quartz perpendiculaire à l'axe et recouvert de noir de fumée. L'ensemble a une transmission qui dépasse 70 % pour l'énergie utile. On voit, sur la figure 4, qu'on dispose encore de beaucoup d'énergie à 1600 μ et cette limite sera prochainement reportée à 3 200 μ avec un nouveau réseau.

L'appareil est d'un emploi aisé (il n'est même pas besoin de dessécher l'intérieur du spectromètre), et devrait permettre l'étude d'un grand nombre de substances dans cette région du spectre, qui reste très mal connue. Beaucoup de cristaux organiques se sont montrés « transparents ».

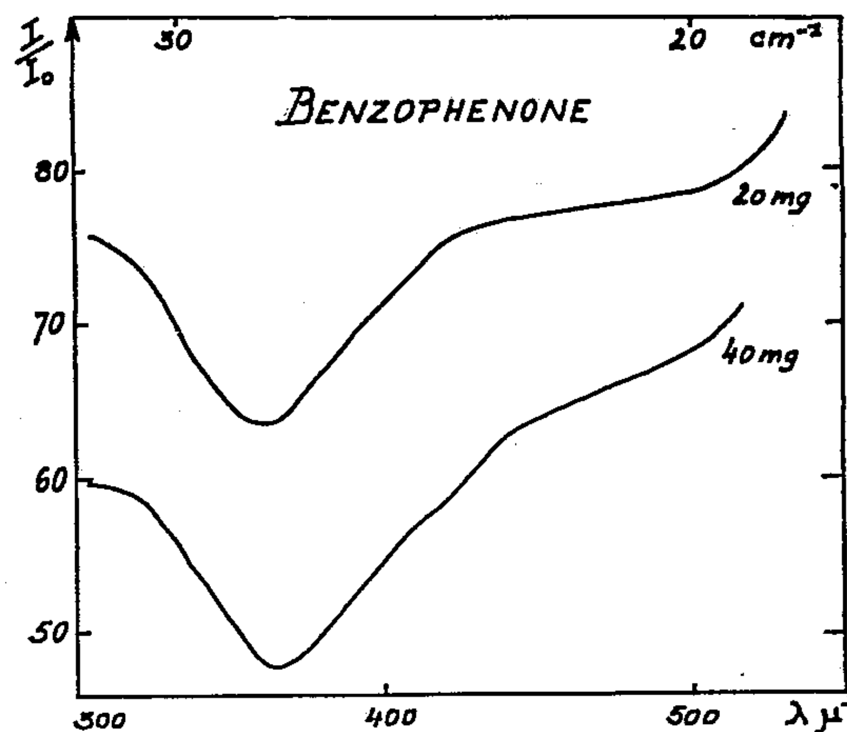


Fig. 5.

Toutefois, nous pouvons déjà affirmer que les composés à molécules assez grosses (avec, par exemple, deux cycles benzéniques) donnent fréquemment des bandes d'absorption dans ce domaine. Elles sont dues très vraisemblablement à des vibrations externes (librations et translations). La figure 5 correspond à la benzophénone (en ordonnées : transmission en pour-cent; en abscisses : longueurs d'onde en microns).

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(¹) A. Hadni, E. Decamps et C. Janot, Communication au *Colloque de Spectroscopie de Bologne* (septembre 1959); A. Hadni et E. Decamps, *Revue Universelle des Mines*, 9e série, 15, 1959, p. 423.

(²) A. Hadni, *Ann. Phys.*, 13e série, 1, 1956, p. 765.

(³) L. Genzel et W. Eckhardt, *Z. Physik*, 139, 1954, p. 578; H. Yoshinaga, S. Fujita, S. Minami, A. Mitsuishi, R. A. Oetjen et Y. Yamada, *J. Opt. Soc. Amer.*, 48, 1958, p. 315; H. A. Gebbie, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 230; L. Genzel, *Z. Physik*, 144, 1966, p. 311.

LUMINESCENCE. — *Variation de l'effet électrorenforçateur avec la fréquence des champs électriques.* Note (*) de M. **Joseph Mattler**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'effet électrorenforçateur décroît en général fortement, quel que soit le mode d'excitation des sulfures, lorsque la fréquence des champs électriques croît de 20 à 4100 Hz.

On sait que la photoluminescence X et α de certains sulfures activés au manganèse est fortement renforcée, lorsqu'on fait agir simultanément sur ces phosphores un champ électrique alternatif (1). Les champs utilisés

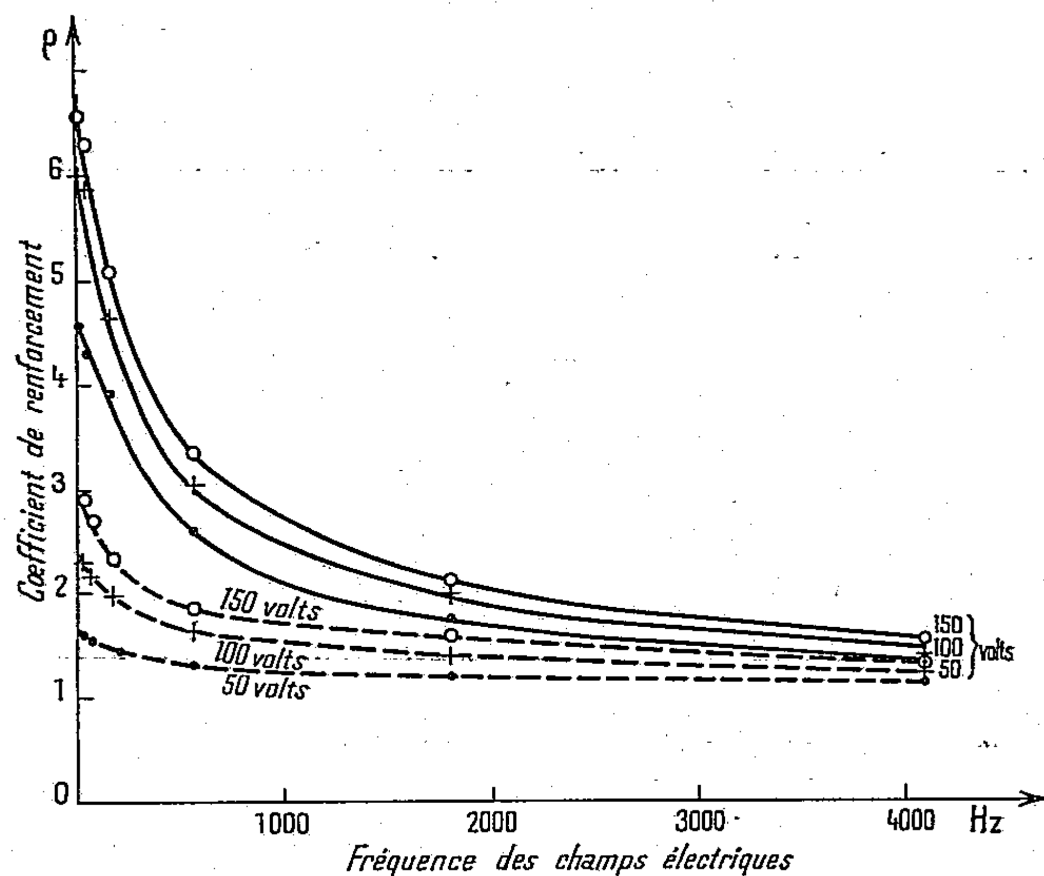


Fig. 1. — Courbes donnant, pour différentes tensions, la variation du coefficient de renforcement en fonction de la fréquence des champs électriques. Phosphore (50 Zn — 50 Cd) S : Mn, Au, Cl.
———— Excitation par des rayons X.
— — — — Excitation par des particules α.

ici sont faibles (quelques milliers de volts par centimètre) et il n'y a pas d'effet Destriau.

Le renforcement de la luminescence peut être caractérisé par le coefficient $\rho = L_1/L_0$; L_0 désignant la photoluminescence normale du sulfure dans certaines conditions d'excitation et L_1 la photoluminescence renforcée par le champ.

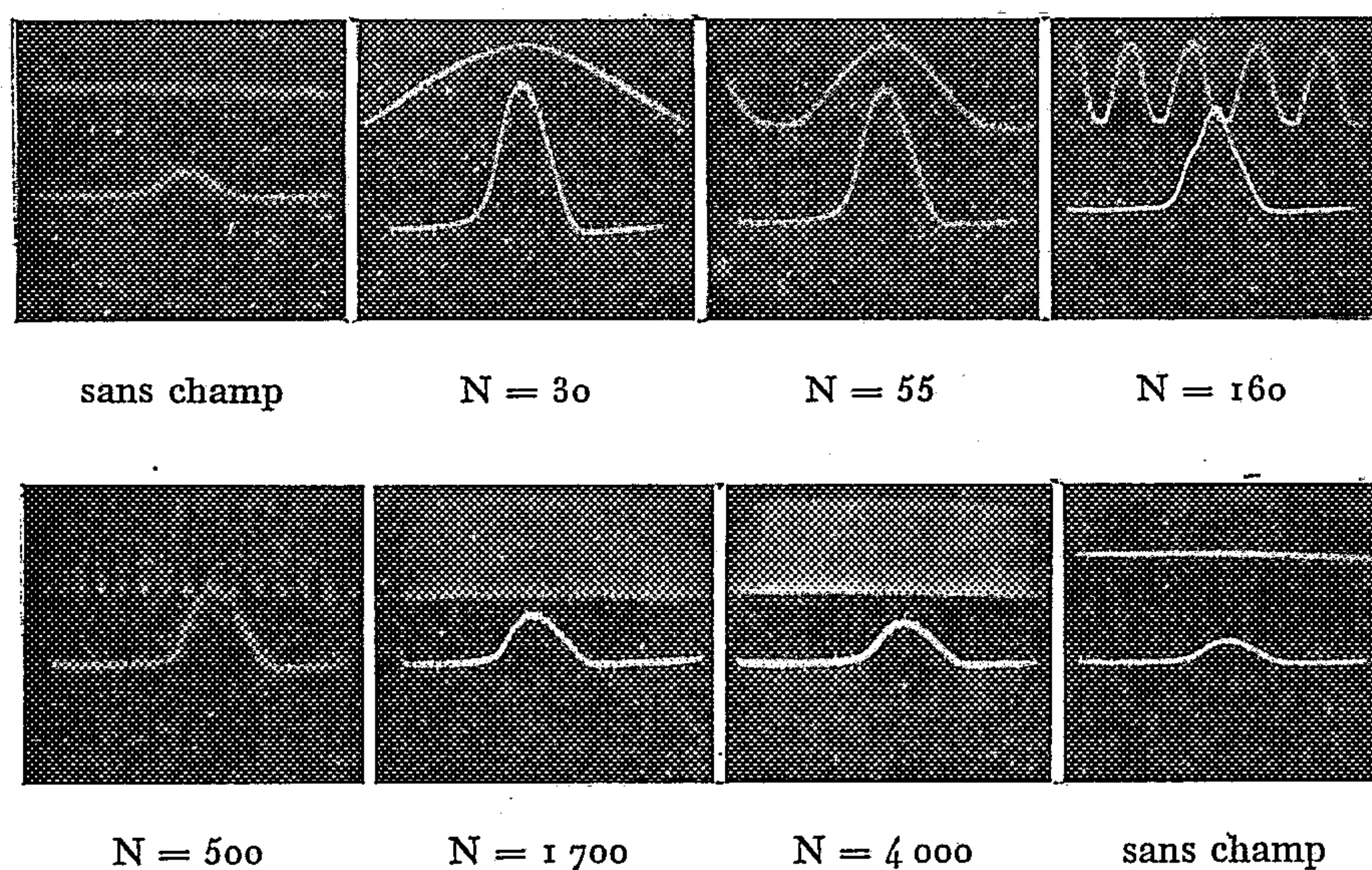
Nous avons cherché si le gain lumineux ainsi obtenu dépendait de la fréquence N des champs électriques.

Excitation par les rayons X. — Les résultats indiqués se rapportent à un sulfure mixte de zinc et de cadmium (50 % de chaque) activé par du manganèse et des traces d'or (respectivement 2.10^{-3} et 10^{-6} gramme par gramme de sulfure) et calciné à 1050° C pendant 1 h dans une atmosphère d'air; les activateurs sont introduits sous forme de chlorures. Des courbes

donnant ρ en fonction de N ont été tracées pour différentes tensions de travail (50, 100 et 150 V) appliquées à la cellule; le renforcement augmente, en effet, avec l'intensité du champ électrique.

Pour les produits étudiés, ρ décroît fortement entre 20 et 4100 Hz (*fig.* 1). Cette baisse est plus ou moins accentuée, suivant la composition des sulfures; elle semble également dépendre un peu de la nature du milieu d'incorporation.

En tension continue on observe seulement un renforcement momentané (²)



sans champ N = 30 N = 55 N = 160

N = 500 N = 1 700 N = 4 000 sans champ

Fig. 2. — Ondes de luminance sans champ électrique et avec des champs de différentes fréquences.

lors de l'application du champ (et de sa suppression); puis la luminescence retombe à sa valeur L_0 sans champ ($\rho = 1$); ceci est dû aux charges de polarisation qui annulent le champ à l'intérieur du sulfure.

Ainsi ρ doit passer par une valeur maximale à basses fréquences; pour nos produits, le renforcement reste constant entre 25 et 5 Hz.

En pratique, la fréquence du secteur, 50 Hz, donne un renforcement très voisin de la valeur optimale.

Nous retrouvons le même résultat (diminution de ρ si N augmente) par l'étude des ondes de luminance (*fig.* 2). Ces dernières ont été enregistrées à l'aide d'un oscillographe cathodique à double spot avec commutateur électronique. Sur les différents oscillogrammes reproduits, la courbe du haut représente la tension sinusoïdale appliquée à la cellule; celle du bas l'émission lumineuse pulsée du phosphore (onde de luminance) lorsqu'il est soumis au rayonnement X donné par un générateur dont la haute tension n'est pas redressée (générateur demi-onde).

La première et la dernière photographies concernent l'émission du sulfure non soumis au champ (un éclair de 10^{-2} s tous les 1/50ᵉ de seconde);

les autres clichés correspondent à l'émission renforcée par des champs de fréquences 30, 55, 160, 500, 1700 et 4 000 Hz.

Le champ amplifie simplement et globalement l'onde de luminance, sans la déformer de façon sensible, quelle que soit la fréquence. L'amplification est importante à 30 Hz, puis baisse progressivement pour devenir très faible à 4 000 Hz.

En opérant à basse fréquence (30 p/s), et en décalant progressivement l'onde de tension par rapport à l'impulsion X, nous avons constaté, comme l'a signalé F. Pingault ([3]), que le renforcement diminue légèrement (10 à 20 %), lorsque le déphasage entre les deux ondes varie de 0 à $\pi/2$.

Ce fait est probablement à rapprocher de l'apparition, lorsque la fréquence augmente, de petites fluctuations sur l'onde de luminance (*voir* N = 500 Hz); leur amplitude cependant diminue rapidement avec N, pour disparaître finalement aux plus grandes fréquences.

Excitation par les particules α. — La cellule précédente est maintenant irradiée par des particules α, provenant d'une source de polonium 210 (0,2 mC).

La lumière de scintillation est moins amplifiée par l'action du champ que la photoluminescence X (par exemple $\rho = 2,4$ au lieu de 6 pour une tension de 100 V, 20 Hz); mais le facteur de renforcement diminue encore avec la fréquence des champs électriques (courbes en pointillés sur la figure 1).

Les résultats trouvés (baisse de ρ avec N et existence d'un maximum aux faibles fréquences) sont en bon accord avec ceux que vient de publier P. M. Jaffé et qui sont relatifs à l'électrorenforcement sous excitation par les rayons cathodiques ([4]).

Le mécanisme de l'effet renforçateur n'est pas encore bien connu. Il semble que le champ produise un phénomène d'entraînement des électrons de conductibilité dans le cristal, leur permettant ainsi d'atteindre des centres luminogènes, avec lesquels ils ne parviendraient pas à se combiner en l'absence du champ ([5]). Cette recombinaison s'effectue avec une inertie notable, comme le montrent les effets de « mémoire » présentés par ce phénomène ([6]). Une application trop brève du champ ne permet pas cet entraînement des électrons; le renforcement doit donc normalement diminuer avec N et même disparaître aux grandes fréquences.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

([1]) DESTRIAU, *Congrès de l'Electrochemical Society*, Chicago, mai 1954; *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2298; 245, 1957, p. 1797 et 1913; J. MATTLER, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 758 et *Congrès de l'Electrochemical Society*, Philadelphie, mai 1959.

([2]) G. et M. DESTRIAU, J. MATTLER et H. E. GUMLICH, *J. Electrochem. Soc.*, 102, 1955, p. 682.

([3]) F. PINGAULT, *Congrès international sur la physique de l'état solide*, Bruxelles, juin 1958.

([4]) P. M. JAFFE, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 667.

([5]) D. CURIE, *Progress in semiconductors*, 2, 1957, p. 274.

([6]) G. DESTRIAU, *Z. Physik*, 150, 1958, p. 447.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Nouvelles preuves de la précipitation de lithium métallique dans les sels de lithium irradiés par neutrons thermiques.* Note de Mme **Marianne Lambert**, MM. **Pierre Berge**, **Charles Mazières** et **André Guinier**, présentée par M. Francis Perrin.

La microanalyse thermique différentielle confirme les résultats obtenus au moyen des rayons X dans le cas du fluorure de lithium. On étudie au moyen de ces deux méthodes ainsi que par dosages chimiques la décomposition par les neutrons de l'hydrure de lithium.

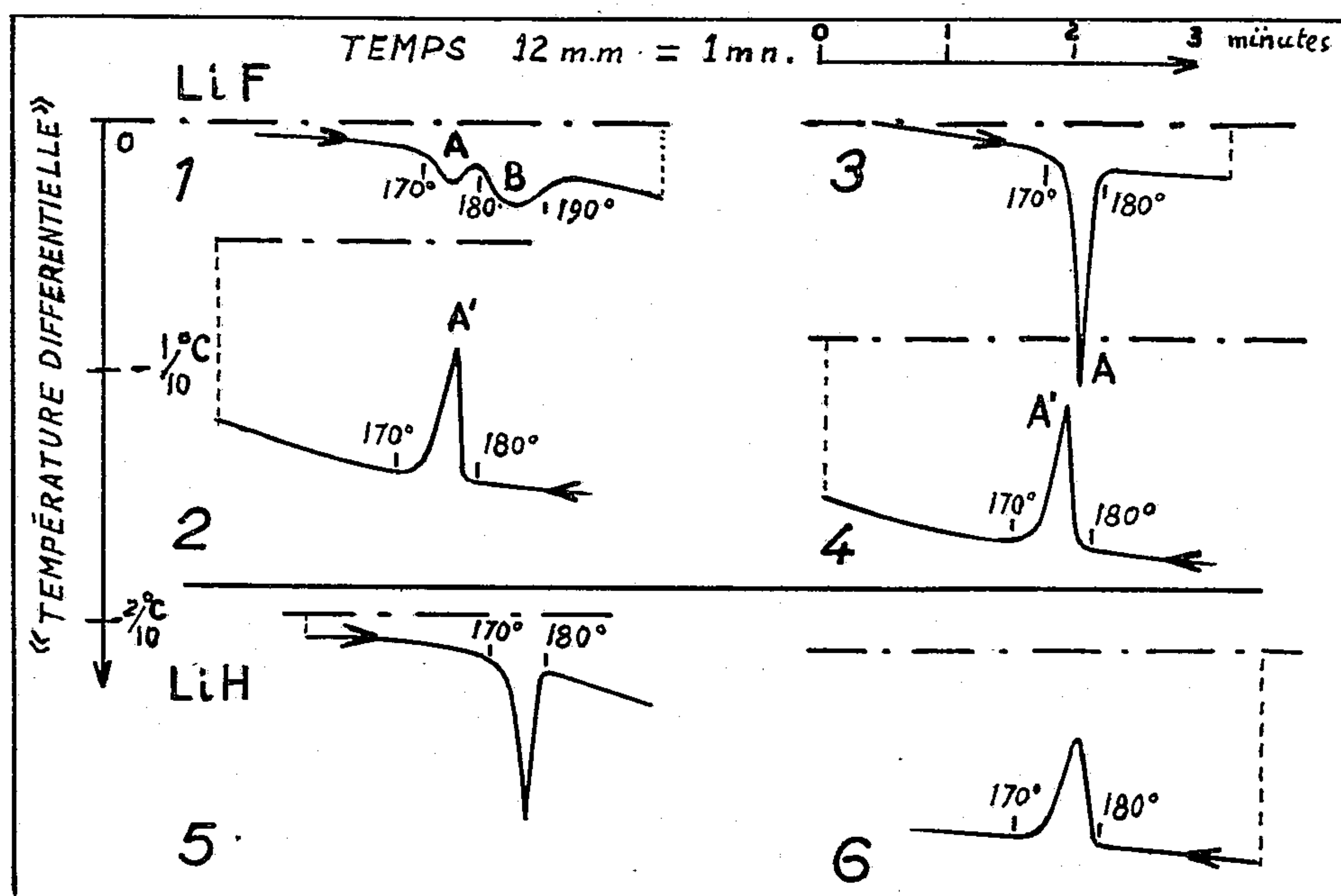
Dans un travail précédent (1), nous avions montré, par diffraction des rayons X, que pour des doses de neutrons suffisantes (supérieures à 5.10^{18} neutrons/cm²) il se formait, à l'intérieur d'un monocristal de fluorure de lithium, des précipités de lithium métallique cristallisé sous une forme anormale, cubique à faces centrées, qui, après chauffage à une température supérieure à celle de la fusion du lithium, recristallisait en lithium métallique stable, cubique centré, en épitaxie dans le réseau du fluorure (2).

Ces résultats ont été entièrement confirmés par une méthode complètement différente : la microanalyse thermique différentielle décrite antérieurement par l'un de nous (3). Lors du premier chauffage d'un cristal de fluorure de lithium irradié, la courbe présente deux accidents entre 170 et 200° C (tracé 1) alors que par refroidissement du même échantillon (tracé 2), on n'observe plus qu'un seul pic correspondant à la cristallisation du lithium cubique centré (C. C.). Un nouveau chauffage (tracé 3) et un refroidissement consécutif (tracé 4) ne laissent apparaître que cette phase unique. Nous avons vérifié par rayons X et par microanalyse thermique que les deux bosses du tracé 1 sont dues respectivement à la fusion de lithium C. C., puis à celle de lithium cubique à faces centrées (C. F. C.). La transformation de lithium C. F. C. en lithium C. C. a été observée à une température inférieure à celle de la fusion du métal sous ses deux formes, et la proportion des deux phases en présence dépend de la vitesse d'échauffement de l'échantillon : après un chauffage prolongé à 160° C, la plus grosse partie du lithium se trouve sous la forme C. C.

Les mêmes mesures ont été effectuées sur l'hydrure de lithium soumis au bombardement de 2.10^{18} neutrons/cm². On constate par rayons X la précipitation de lithium métallique, mais directement sous sa forme normale, l'orientation des grains par rapport au cristal d'hydrure étant sensiblement la même que dans le cas du fluorure. Les tracés (5) et (6) de microanalyse thermique différentielle ne font apparaître également qu'une seule transformation : fusion ou cristallisation du lithium C. C. Il est à noter que contrairement aux échantillons de fluorure de lithium, les cristaux d'hydrure de lithium, altérables à l'air, ont été irradiés sous vide

dans une ampoule de quartz scellée. La température d'irradiation a peut-être dépassé la température de fusion du lithium, ce qui empêcherait l'apparition de celui-ci sous la forme C. F. C.

L'accord entre rayons X et microanalyse thermique différentielle n'est pas seulement qualitatif. D'une part, en comparant les tracés précédents avec celui obtenu dans le cas d'un grain de lithium pur, et d'autre part, en faisant le rapport des intensités des taches de diffraction données par le lithium et le fluorure ou l'hydrure de lithium contenant du métal, on obtient le même ordre de grandeur pour la teneur en lithium de ces cristaux irradiés (quelques pour-cent).



(1), (2), (3), (4), Tracés relatifs à un échantillon de masse 50 μg, fragment d'un monocristal de Li F irradié (6.10^{18} neutrons/cm²).
(5), (6), Cas d'un fragment de masse 40 μg, d'un cristal Li H irradié (2.10^{18} neutrons/cm²).

Si la précipitation du lithium se produit, c'est que l'anion s'élimine : le départ du fluor avait été constaté qualitativement pour le fluorure de lithium. Une détermination quantitative a été faite dans le cas de l'hydrure de lithium : l'ampoule de quartz initialement vide contenait après irradiation 20 ml de gaz (ramenés aux conditions normales) dont 94 % au moins ont pu être identifiés comme de l'hydrogène. Ceci correspond à une élimination de 1,6 % de l'hydrogène constituant l'hydrure. On constate en plus que le rapport entre le tritium éliminé sous forme de gaz avec l'hydrogène, et celui qui reste dans le cristal est également 1,6 %. Il semble donc qu'au moins dans ce domaine d'irradiation, l'échange entre atomes d'hydrogène et de tritium soit complet.

Ces deux exemples de précipitation de lithium métallique dans les sels

irradiés ne doivent pas être exceptionnels. La cause du phénomène peut être la facilité d'évacuation de l'anion sous forme de gaz, l'atome neutre étant beaucoup plus petit que l'ion, alors que l'atome neutre de lithium est bien plus volumineux que l'ion métallique.

Enfin la présence de métal dans les cristaux d'hydrure de lithium irradié a été retrouvée par une troisième méthode : mesures de résonance magnétique effectuées sur nos échantillons (4).

(1) M. LAMBERT, *Thèse* présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, Louis-Jean, Gap, 1959.

(2) M. LAMBERT et A. GUINIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1678.

(3) CH. MAZIÈRES, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2990; 249, 1959, p. 540.

(4) GUERON et RITTER, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 338.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Période du niveau de* 402 keV *de l'arsenic* 75. Note (*) de M. **Michel Vergnes**, présentée par M. Francis Perrin.

H. Langevin-Joliot et M. Langevin ont mesuré ([1]), par une méthode indirecte, la période du niveau de 402 keV de ^{75}As : Ayant mis en évidence expérimentalement la diffusion par résonance du photon de 265 keV (*fig.* 1) et mesuré ainsi la période du niveau de 265 keV, ils ont constaté que le rapport du nombre de photons diffusés au nombre de photons émis par la source variait avec la pression du gaz (SeH_2) dans les ampoules utilisées comme sources.

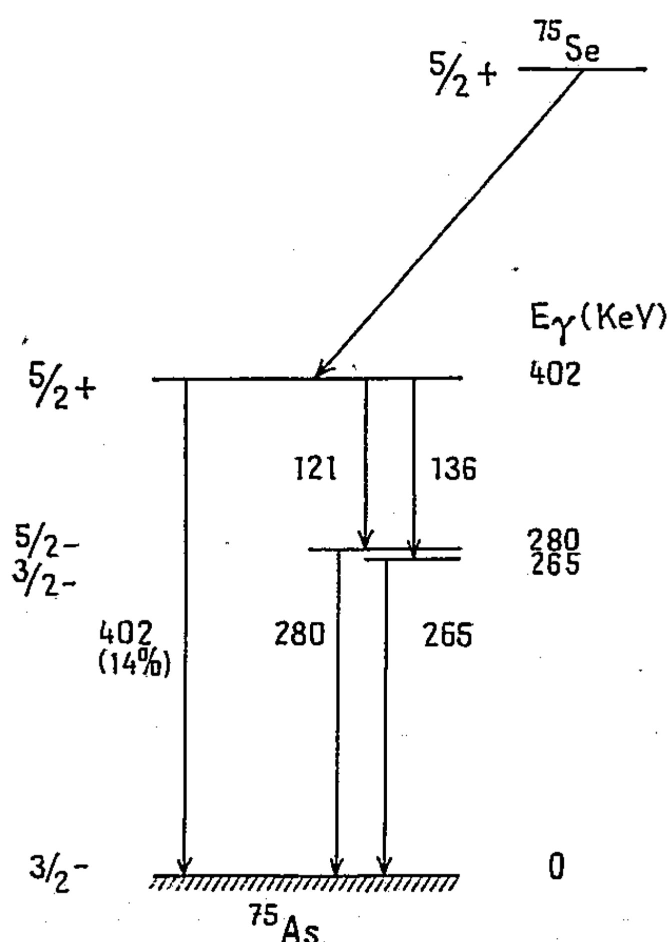


Fig. 1. — Schéma partiel de la désintégration $^{75}Se \rightarrow {}^{75}As$ d'après Langevin ([1]).

La période très brève du niveau de 265 keV ne permet pas d'admettre un ralentissement du noyau, par chocs contre les molécules du gaz, entre la formation du niveau de 265 keV et sa désexcitation. Cependant, le niveau de 265 keV étant atteint par l'intermédiaire du niveau de 402 keV, un tel ralentissement est possible en admettant une période suffisamment longue pour le niveau de 402 keV, et permet d'expliquer la variation observée en fonction de la pression du gaz.

Un calcul, effectué par les auteurs, leur a permis d'obtenir ainsi la période du niveau de 402 keV : $T\,1/2\,(402) = 1{,}5 \pm 0{,}4.10^{-9}$ s.

Une telle période étant mesurable par coïncidences différées, il nous a paru intéressant d'essayer de vérifier le résultat obtenu.

Les niveaux excités de ^{75}As sont atteints par capture K à partir du ^{75}Se. Pour mesurer la période du niveau de 402 keV, il est nécessaire de faire des

coïncidences entre le rayonnement γ désexcitant ce niveau et les photons XK de capture. Ces derniers ayant une énergie de 12 keV, sont facilement absorbés : une source suffisamment mince a été obtenue en dissolvant le sélénium irradié (fourni par H. et M. Langevin) dans du tétrachlorure de carbone, et en laissant évaporer quelques gouttes de la solution dans le fond d'un petit récipient de matière plastique transparente.

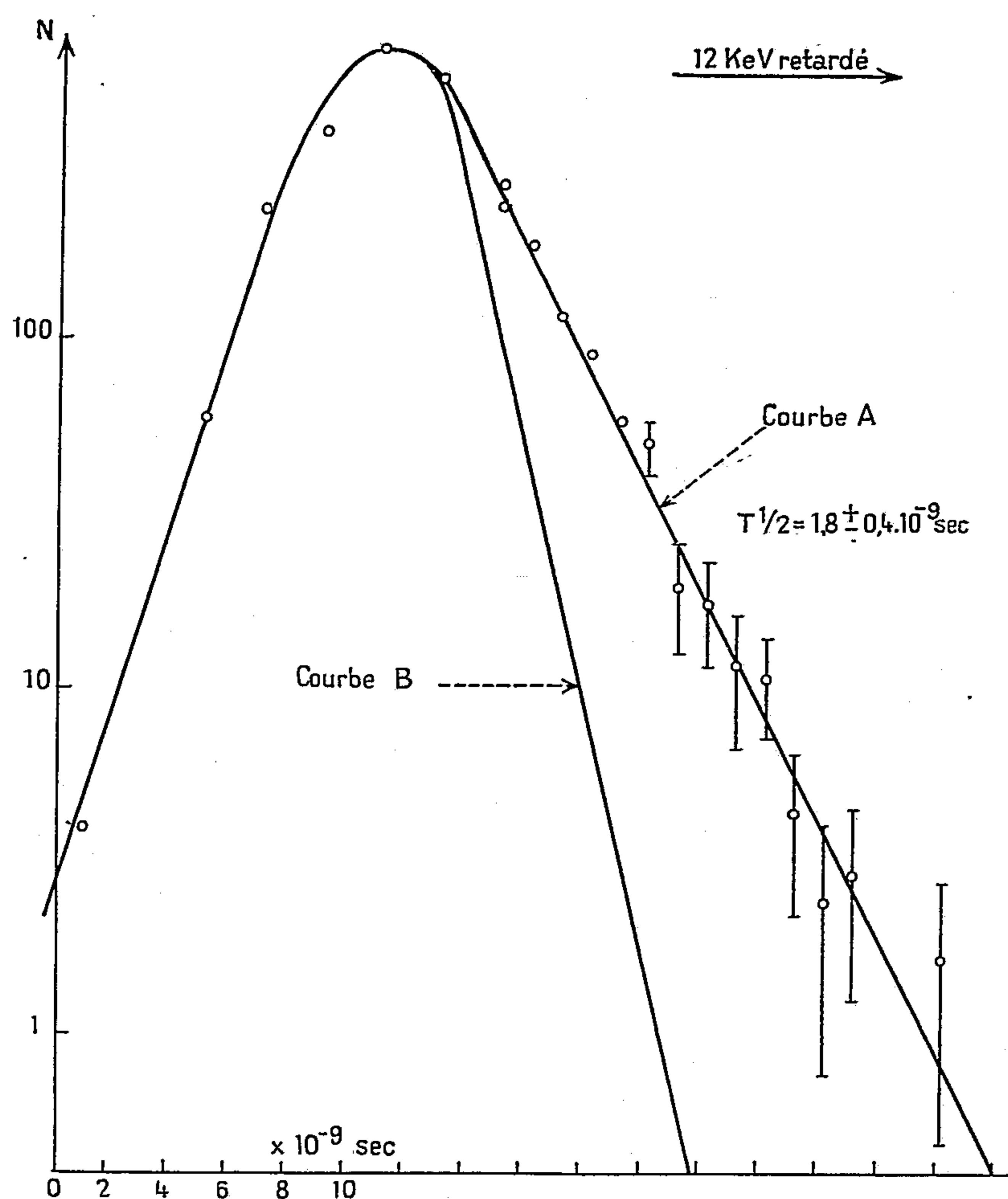


Fig. 2.
Courbe A : Coïncidences : 12 keV-402 keV.
Courbe B : Coïncidences promptes (^{22}Na).

Un cristal de stilbène de 5 mm d'épaisseur détectait les photons XK de capture. Les électrons de conversion — qui auraient pu gêner la mesure — étaient éliminés par un écran de béryllium de 1 mm d'épaisseur. (Le couvercle du photomultiplicateur possédait une fenêtre d'aluminium de 2/100e de millimètre.) Le rayonnement γ de 402 keV était détecté par un cristal d'INa (Tl); un écran de plomb, épais de 2 mm, supprimait les additions possibles entre les photons des différentes cascades désexcitant le niveau de 402 keV.

Les impulsions, correspondant à la détection des photons de capture par le cristal de stilbène, se trouvaient noyées dans le bruit de fond du photomultiplicateur, et il n'était possible de les mettre en évidence qu'en coïncidence avec le photon de 402 keV. Nous avons ainsi vérifié que nous détections bien un photon de 12 keV, et non un photon de 28 keV provenant du cristal INa (Tl) (échappement) : le nombre de coïncidences passait de 160 à 3 par interposition entre le cristal de stilbène et la source, d'un écran de 0,6 mm d'aluminium.

La courbe de coïncidence a été tracée à l'aide de l'installation « rapide-lente » déjà décrite ([2]). La courbe « prompte » a été obtenue en remplaçant la source de ^{75}Se par une source de ^{22}Na, sans modifier aucun réglage (*fig.* 2). On peut déduire directement de la mesure de la pente :

$$T\,1/2\,(402) = 1,8 \pm 0,4 \,.\, 10^{-9}\,\text{s}.$$

Dans la limite des erreurs statistiques, l'accord est excellent entre ce résultat et celui obtenu par H. Langevin et M. Langevin. Il s'agit là d'une des rares périodes qui ait pu être mesurée à la fois par la méthode de diffusion résonnante et par la méthode des coïncidences différées.

Les différents résultats concernant la période du niveau de 402 keV sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Période du niveau de 402 keV.	Méthode.	Référence.
$T\,1/2 > 3.10^{-10}\,s$	Diffusion résonnante	([4])
$T\,1/2 = 1,5 \pm 0,4.10^{-9}\,s$	» »	([1])
$T\,1/2 < 2.10^{-9}\,s$	Coïncidences différées	([5])
$T\,1/2 = 1,8 \pm 0,4.10^{-9}\,s$	» »	Présent travail

Si, comme Metzger et Todd l'ont confirmé ([3]), le photon de 402 keV est de nature E_1, la période obtenue indique une réduction d'un facteur 3.10^6 par rapport à la probabilité de transition théorique, calculée par Weisskopf.

Il est étonnant de rencontrer dans cette région une transition E_1 d'énergie relativement faible et considérablement ralentie, présentant beaucoup d'analogie avec les transitions E_1 « interdites » qu'il est courant de rencontrer dans les régions où les noyaux présentent une importante déformation permanente (terres rares, noyaux lourds).

(*) Séance du 9 novembre 1959.

([1]) H. LANGEVIN-JOLIOT et M. LANGEVIN, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 765.
([2]) M. VERGNES, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 579 et 19, 1958, p. 947.
([3]) F. R. METZGER et W. B. TODD, Communication privée.
([4]) F. R. METZGER, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 123.
([5]) R. B. DAY, cité par Metzger ([4]).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Collisions d'un électron avec un atome d'hydrogène.* Note (*) de M. **Max Morand**, Mmes **Marie-Cécile Lefèvre Le Gentil** et **Simone Desprez-Rebaud**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Étude de la variation de la section efficace d'éjection de l'électron d'un atome d'hydrogène par choc d'un électron d'énergie donnée, en utilisant les théories classique et quantique.

Une particule chargée se déplaçant à travers la matière perd de l'énergie par interaction coulombienne, ce qui amène les électrons dans des états d'énergie excités. Le problème a été étudié dès 1915 par Bohr [1]. Classiquement, un électron supposé libre, de masse m, à la distance b de la trajectoire d'une particule incidente de charge ze, de masse M et de vitesse V, acquiert une énergie

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{E} = \frac{2z^2e^4}{m\mathrm{V}^2b^2}.$$

Le nombre de collisions dn par unité de parcours telles que b soit compris entre b et $b+db$ est égal au nombre d'électrons par centimètre de longueur contenus entre deux cylindres de rayons b et $b+db$ axés sur la trajectoire de la particule incidente. Soit N le nombre d'électrons par centimètre cube

$$dn = -\frac{2\pi \mathrm{N} z^2 e^4}{m\mathrm{V}^2}\,\frac{1}{\mathrm{E}^2}\,d\mathrm{E}.$$

Les électrons atomiques n'étant pas libres, on doit tenir compte de leur énergie de liaison E_0. Si on passe de l'énergie à la quantité de mouvement $\varkappa(\varkappa^2 = 2\,m\mathrm{E})$, pour la section efficace différentielle $d\sigma$ d'éjection d'un électron avec une énergie E dans un intervalle de quantité de mouvement $d\varkappa$, on obtient

$$\frac{d\sigma}{d\varkappa} = \frac{2\pi \mathrm{N} z^2 e^4}{m^2\mathrm{V}^2}\,\frac{1}{(\mathrm{E}+\mathrm{E}_0)^2}\,\varkappa.$$

Ce résultat classique a été repris de manière quantique par Massey et Mohr [2], en utilisant la fonction d'onde donnée par Sommerfeld [3], correspondant à un état $\varkappa$ du spectre continu dans lequel l'électron se déplace. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, on obtient ainsi des résultats rigoureux. Dans le domaine de validité de la formule de Born, la section efficace est alors donnée par

$$\frac{d\sigma}{d\varkappa} = \frac{2^{11}\pi\mu^6}{a_0^2 k}\,\frac{\varkappa k'}{1-\exp\left(-\dfrac{2\pi\mu}{\varkappa}\right)} \times \int_0^{\pi} \frac{\left[\mathrm{K}^2 + \dfrac{1}{3}(\mu^2+\varkappa^2)\right]\exp\left(-\dfrac{2\mu}{\varkappa}\,\mathrm{arc\,tg}\,\dfrac{2\mu\varkappa}{\mathrm{K}^2-\varkappa^2+\mu^2}\right)}{\mathrm{K}^2\left[\mu^4+2\mu^2(\mathrm{K}^2+\varkappa^2)+(\mathrm{K}^2-\varkappa^2)^2\right]^3}\sin\theta\,d\theta$$

où $\mu = Z/a_0$, a_0 étant le rayon de l'atome de Bohr; k et k' sont les quantités de mouvement de la particule incidente avant et après le choc; $\varkappa$ est la quantité de mouvement de l'électron éjecté; $K^2 = (k - k')^2 + 2kk'(1 - \cos\theta)$, θ étant l'angle d'éjection de l'électron par rapport à la direction de la particule incidente. L'intégration sur tous les angles d'éjection doit être faite analytiquement.

Nous avons calculé la section efficace différentielle d'éjection de l'électron d'un atome d'hydrogène par choc d'un électron d'énergie donnée. Nous avons considéré le cas où l'énergie de l'électron incident est de 1000 eV et celui où cette énergie est de 50 000 eV. Pour tenir compte du recul du noyau, nous avons pris comme énergie de liaison de l'électron dans l'atome : 15 eV. Les résultats obtenus en utilisant les théories classique et quantique sont comparés dans les tableaux suivants :

TABLEAU I.

Électron incident 1 000 eV.

E(eV).	$\sqrt{E}$.	$\left(\frac{d\sigma}{d\varkappa}\right)_{clas}$.	$\left(\frac{d\sigma}{d\varkappa}\right)_{quant}$.	Rapport $\frac{quant}{clas}$.
1	1	9,483	46,150 31	4,866 64
5	2,236	13,571	65,411 98	4,819 98
10	3,162	12,276	38,918 11	3,170 26
25	5	7,587	15,117 62	1,992 57
100	10	1,8357	2,307 74	1,257 15
169	13	0,9322	0,923 92	0,991 12

TABLEAU II.

Électron incident 50 000 eV.

E(eV).	$\sqrt{E}$.	$\left(\frac{d\sigma}{d\varkappa}\right)_{clas}$.	$\left(\frac{d\sigma}{d\varkappa}\right)_{quant}$.	Rapport $\frac{quant}{clas}$.
4	2	0,2690	1,7972	6,225 58
25	5	0,1517	0,40884	2,694 34
100	10	0,0367	0,04529	1,233 39
500	22,36	$40,936.10^{-4}$	$29,61205.10^{-4}$	0,723 37
1 000	31,62	14,9038 »	8,81408 »	0,591 40
2 500	50	3,8382 »	1,76372 »	0,459 52
10 000	100	$48,410.10^{-6}$	$12,51209.10^{-6}$	0,258 46

La dernière colonne donne les rapports des valeurs obtenues par les deux méthodes. Le rapport est unité pour une énergie de l'électron émis d'environ 154 eV, elle est indépendante de l'énergie de l'électron incident. Pour E = 153,76 eV le rapport a la valeur 1,0201.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) N. BOHR, *Phil. Mag.*, 30, 1915, p. 581.
(2) H. S. MASSEY et C. B. O. MOHR, *Proc. Roy. Soc.*, 140, 1933, p. 625.
(3) A. SOMMERFELD, *Ann. Phys.*, 11, 1931, p. 257.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'existence et la signification d'une nouvelle raie à* 6,20 Å *dans les spectres X des carbones noirs.* Note de M. **Charles Alexanian**, présentée par M. Gustave Ribaud.

A. *Expériences.* — Nous avons examiné un grand nombre de carbones, s'échelonnant des noirs aux graphites, à l'aide d'un faisceau de rayons X sous une incidence rasante.

Chaque préparation sous forme de pastille est agglomérée dans le vide au départ d'une poudre (grains $\leqq 5\ \mu$) à une pression de 10,6 t/cm². Nous lui avons imposé des oscillations de 30′ à 15° d'arc contre le faisceau incident pendant 2 h, avec un régime du tube de 27 kV sous 5 mA.

B. *Résultats.* — La figure 1 représente les spectres X de quelques-unes

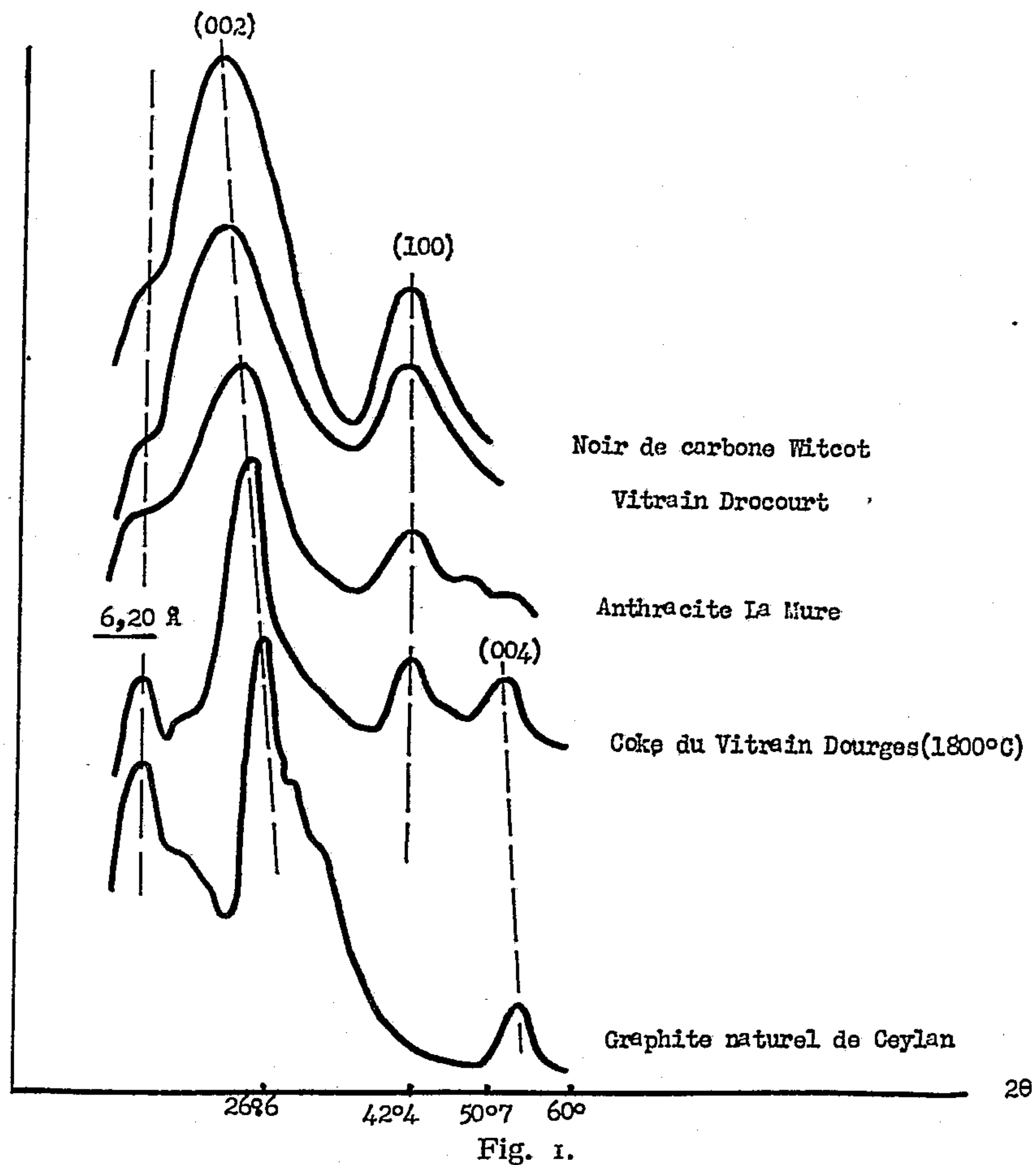


Fig. 1.

des préparations parmi celles qui ont été exposées. En dehors des raies normalement connues et produites par les carbones, nous y constatons la présence d'une nouvelle raie à 6,20 Å non signalée jusqu'ici dans les spectres de ces corps. Elle exprime un plan réticulaire appartenant à un sys-

tème (001), au même titre que les raies à 3,40-3,36 Å (002) et à 1,70-1,68 Å (004) produites par les carbones noirs. En effet, cette raie apparaît ou disparaît en même temps que ces dernières selon la disposition de la pastille par rapport à l'incidence X (position horizontale ou verticale). La figure 2 résulte de deux expériences successives par une même pastille et qui élucide cette particularité due à une structure orientée.

La raie 6,20 Å exprime donc un empilement de feuillets (001) et son

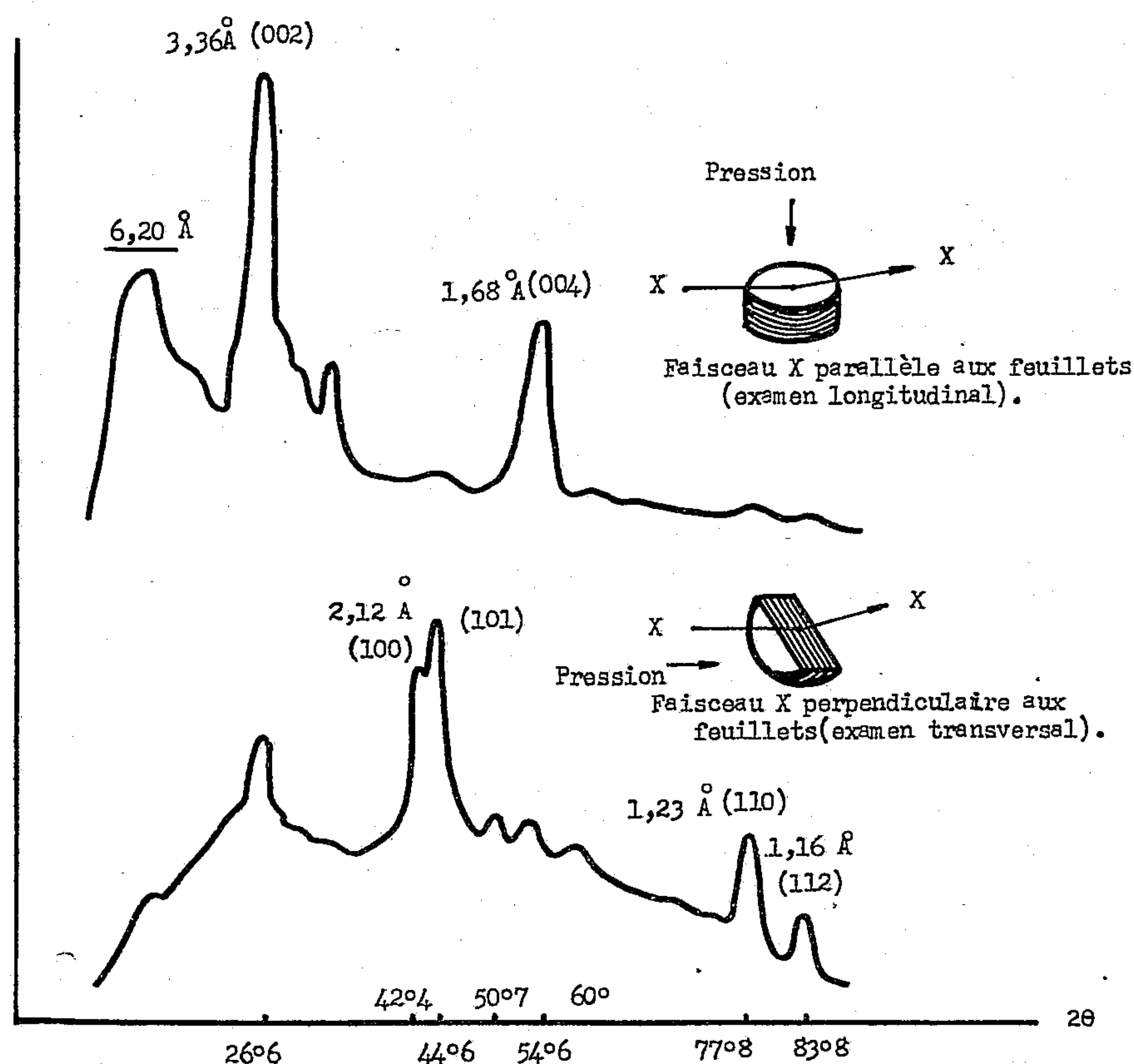


Fig. 2. — Graphite de synthèse Ringsdorff-Werke, spectrographiquement pur.

intensité dépend ainsi de l'état d'organisation de ces derniers : très faible et faible pour les noirs de carbone et divers charbons de terre, intense et très intense pour les cokes et différents graphites naturels et de synthèse.

C. *Discussion.* — U. Hofmann et son école (1), H. Thiele (2), G. Ruess (3), G. Stadnikoff (4), J. Maire (5), J. Streznewski et J. Turkevich (6), V. Frichette et coll. (7), L. Lyon et coll. (8) et plusieurs autres savants, attribuent aux oxydes graphitiques (et nous l'avons vérifié nous-même sur nos propres préparations), la présence d'une raie variant de 6,2 à 11,3 Å suivant le taux d'humidité (de 8 à 65 %) insérée entre les feuillets de ces corps complexes.

Nous avons alors oxydé nos carbones noirs : 1° sous atmosphère d'oxygène

comprimé à 150° C; 2° au moyen des réactifs type Brodie [9] [10] à la température ordinaire; et nous avons constaté :

a. Une exaltation progressive de la raie 6,20 Å et la décroissance constante et continue (jusqu'à la disparition pour les graphites) des raies 3,40-3,36 Å (002) et 1,70-1,68 Å (004).

Notre raie 6,20 Å *exprime donc la présence d'une phase oxydée dans tous les carbones noirs à la température ordinaire.* Il n'est nullement nécessaire que ces carbones soient traités auparavant.

b. La raie 6,20 Å disparaît lorsqu'on traite nos carbones (suroxydés ou non) dans une atmosphère d'azote ou d'hydrogène, jusqu'à 450° C.

D. *Conclusion. — Tous les carbones noirs sont plus ou moins oxydés à l'état naturel.* L'existence et l'ampleur de cette oxydation peuvent se révéler par la diffraction des rayons X lorsque la préparation, préalablement orientée, est examinée sous une incidence rasante. Cette *surstructure d'oxyde* se compose d'un empilement de feuillets dont l'équidistance principale (001) est égale à 6,20 Å.

Un travail détaillé exposera ailleurs les résultats empiriques acquis à l'appui des données de la présente Note.

(1) *Ann. Chem.*, 510, 1934, p. 1-41; *Z. anorg. Chem.*, 1947, p. 195-211.
(2) *Z. anorg. Chem.*, 190, 1930, p. 145 et *Kolloïd. Z.*, 56, 1931, p. 129.
(3) *Kolloïd. Z.*, 110, n° 1, 1945, p. 17-26 et *Mh. Chem.*, 76, 1946, p. 381.
(4) *Kolloïd. Z.*, 80, 1937, p. 60.
(5) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 61.
(6) *Conf. on Carbon*, Buffalo, 1957 et 1959, p. 322 et 325.
(7) *Ibid.*, 1953-1955, Buffalo, 1956, p. 191.
(8) 6e *Ann. X-Ray Conferences*, 7-9 août 1957, p. 163.
(9) V. S. HUMMERS et R. E. OFFEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1339.
(10) L.-J. SIMON, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 122 et 265.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France à Verneuil-en-Halatte, Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Anomalies de réactivité au point de Curie dans les alliages fer-vanadium.* Note (*) de M. **Marc Daire**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation d'alliages fer-vanadium au voisinage du point de Curie est influencée par la teneur en constituant ferromagnétique et par le mode d'association des deux constituants de l'alliage.

Au cours de publications antérieures, il a été établi que la réactivité d'alliages ferromagnétiques présentait deux anomalies : l'une au point de Curie de l'alliage [1], l'autre à la température de Curie du constituant ferromagnétique [2].

Nous nous proposons de préciser les variables dont dépend ce dernier

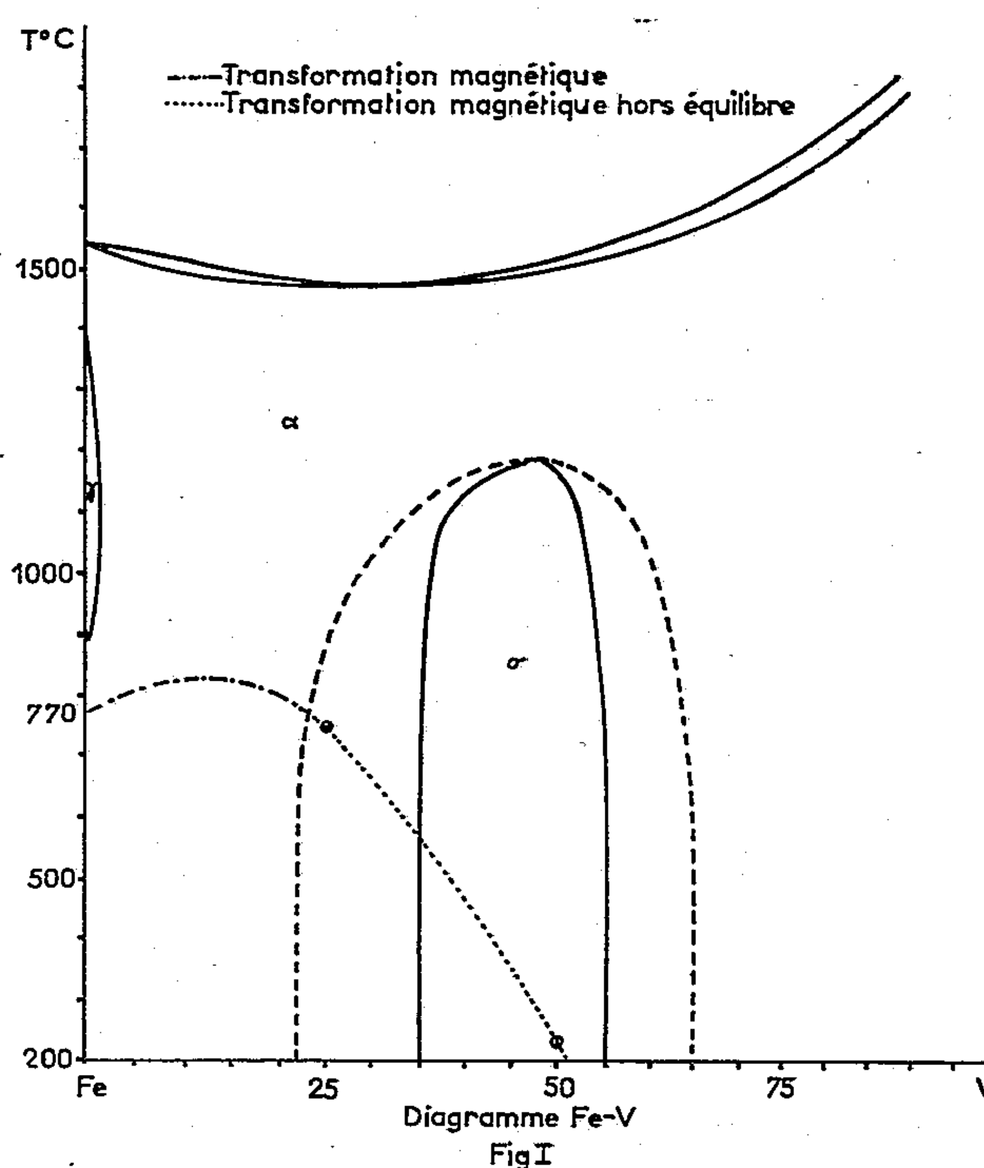
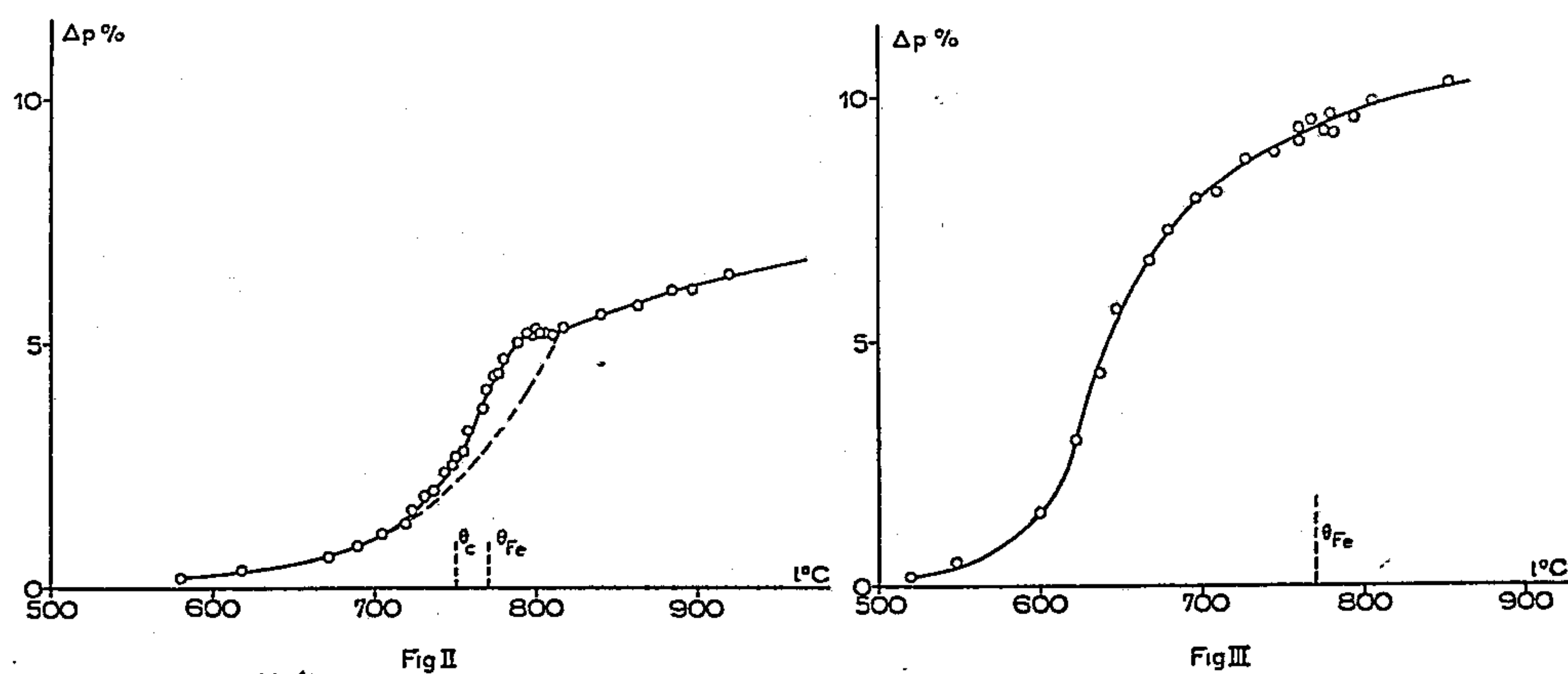


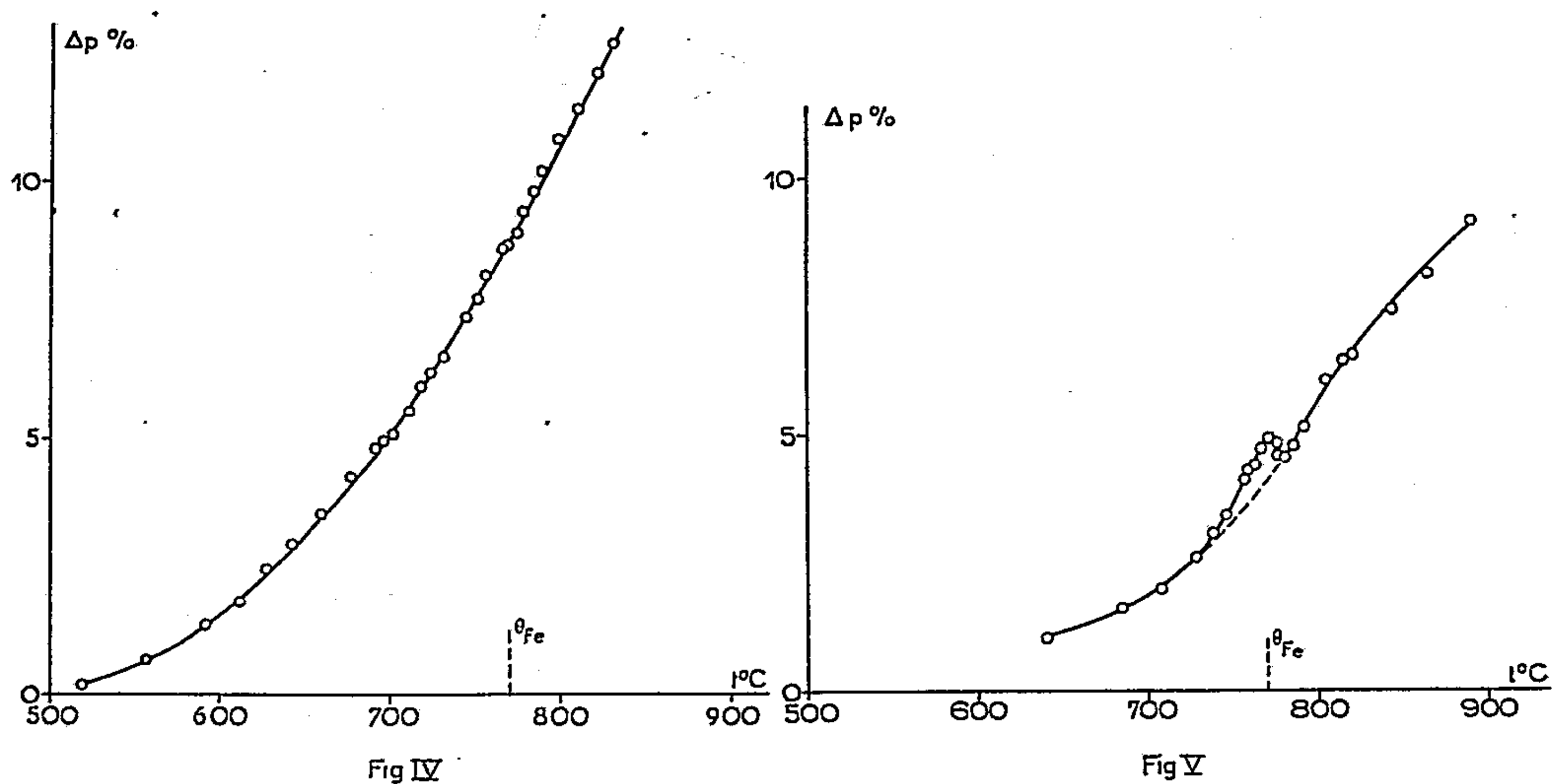
Diagramme Fe-V
Fig I

phénomène. Il est intéressant de savoir si cette anomalie peut être observée dans tous les types de solution solide. Nous avons ainsi été conduit à étudier l'oxydation de plusieurs alliages dans le système fer-vanadium; ce système présente en effet deux types de phases (*fig.* 1) : la solution solide α et la phase σ, phase propre aux alliages de certains métaux de transition. La trempe permet, dans le cas du système fer-vanadium, de maintenir intégralement la phase α dans la zone de stabilité de la phase σ.

Pour mettre en évidence ces anomalies, nous avons déterminé la variation de poids des alliages suivants pendant une durée d'oxydation constante :

alliage à 25 % en poids de vanadium, phase α (point de Curie 750° C); alliage à 77 % de vanadium, phase α, paramagnétique; alliage à 50 % de vanadium, phase σ, paramagnétique; alliage à 50 % de vanadium, phase α, maintenue par trempe, pour lequel nous avons trouvé un point de Curie à 230° C.





La courbe I (*fig.* 2) montre l'oxydation à l'air de l'alliage à 25 % de vanadium. Elle présente une anomalie s'étendant sur plus de 90° C, ampleur jamais égalée jusqu'ici. Ceci autorise à penser que les deux anomalies attendues coexistent en se superposant, phénomène normal vu le faible écart (20° C) entre le point de Curie de l'alliage et celui du constituant ferromagnétique.

L'alliage à 77 % de vanadium, difficile à étudier en raison de la formation d'une couche d'oxydes imperméables, ne présente pas d'anomalie de réactivité au point de Curie du fer (*fig.* 3).

La courbe III (*fig.* 4) montre que l'alliage à 50 % de vanadium sous sa forme σ ne présente pas d'anomalie de réactivité au point de Curie du fer.

Par contre, cette anomalie apparaît très nettement (fig. 5) dans le cas de la solution solide α trempée, de même composition.

Nous mettons donc en évidence une fois de plus, au point de Curie du métal magnétogène, une anomalie de réactivité chimique, s'ajoutant à l'anomalie liée au point de Curie de l'alliage, dans le cas d'une solution solide riche en constituant ferromagnétique. Cette anomalie disparaît dans les solutions solides pauvres en constituant ferromagnétique. De plus, nous voyons apparaître un fait nouveau : l'influence du mode d'association des constituants sur l'anomalie de réactivité au point de Curie du métal magnétogène. Cette anomalie se reproduit systématiquement dans le cas d'une liaison métallique pure, alors qu'elle n'a pu être mise en évidence dans le cas de la phase σ, qui possède déjà un certain caractère d'homopolarité.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) H. Forestier et R. Lille, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1254; 205, 1937, p. 848; G. Nury, *Thèse*, Strasbourg, 1954, p. 5.

(2) H. Forestier et G. Nury, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1297; H. Forestier et L. Seigneurin, *ibid.*, 243, 1956, p. 2052.

(*Faculté des Sciences de Strasbourg, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Quelques observations sur la transformation du sélénium amorphe en sélénium hexagonal.* Note de M. **Georges Blet** et Mlle **Denise Vidal**, transmise par M. Louis Néel.

Le sélénium peut passer de l'état amorphe à l'état cristallisé hexagonal sous l'action d'un chauffage plus ou moins prolongé. La transformation est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Nous avons voulu étudier la cinématique de cette transformation. Nous avons, pour cela,

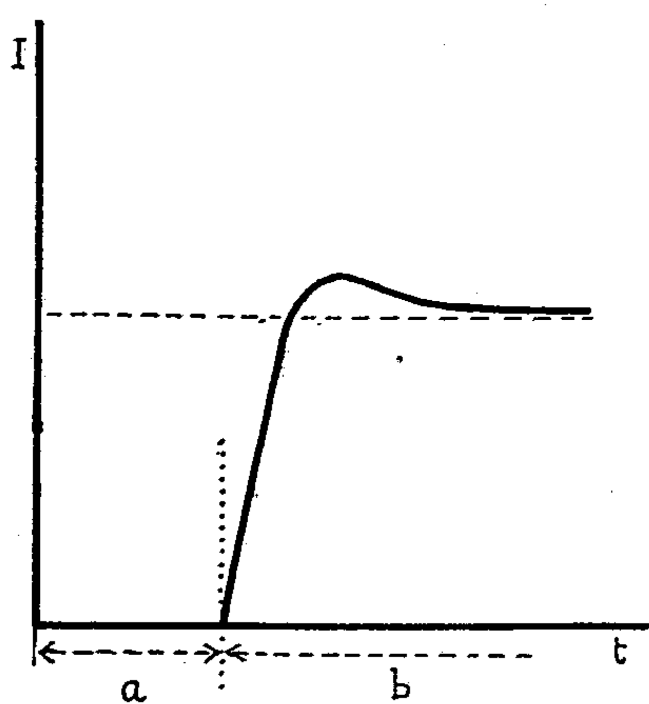


Fig. 1.

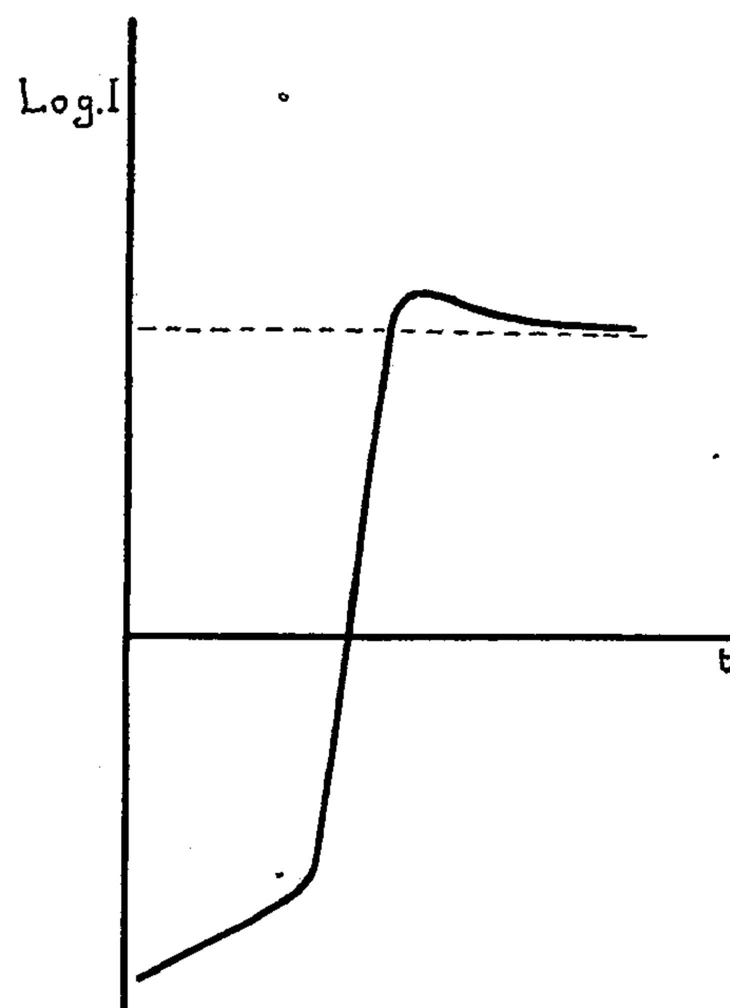


Fig. 2.

enregistré les variations de la conductibilité électrique au cours du traitement thermique et contrôlé les résultats par prise de diagrammes de diffraction de rayons X.

Cette étude nous a apporté des renseignements nouveaux sur le passage de l'état amorphe à l'état cristallin.

Ce passage se fait en deux phases successives :

a. une phase de latence ou de germination;

b. une phase de cristallisation proprement dite.

Chacune de ces phases a une durée d'autant plus courte que la température est plus élevée. La figure 1 représente un enregistrement type. Pendant la phase *a*, la conductibilité pratiquement nulle ne se modifie guère. Pendant la phase *b*, la conductibilité augmente très rapidement jusqu'à un maximum. Pendant la fin de cette phase la conductibilité décroît asymptotiquement vers une valeur limite.

Étude détaillée des deux phases de la transformation. — *a.* Au cours de la phase de germination la conductibilité n'est pas nulle : en réalité, elle est très faible et croît lentement au cours de ce temps. La figure 2 représente le même enregistrement type que la figure 1 mais avec des ordonnées logarithmiques pour la conductibilité afin de montrer l'évolution au cours de la phase *a*.

Il se produit certainement une transformation au cours de cette phase. Nous l'avons mise en évidence de la façon suivante :

Si, pour un traitement thermique à une température donnée, on interrompt le traitement au bout d'une durée correspondant à une certaine fraction de la durée de la phase *a* déterminée au cours d'une expérience antérieure et si on laisse alors l'échantillon pendant un certain temps

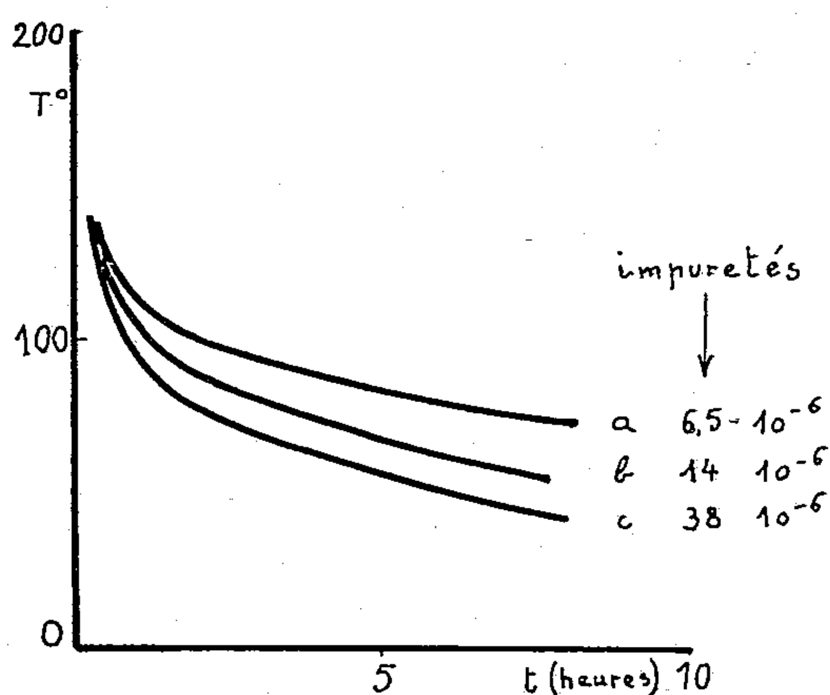


Fig. 3.

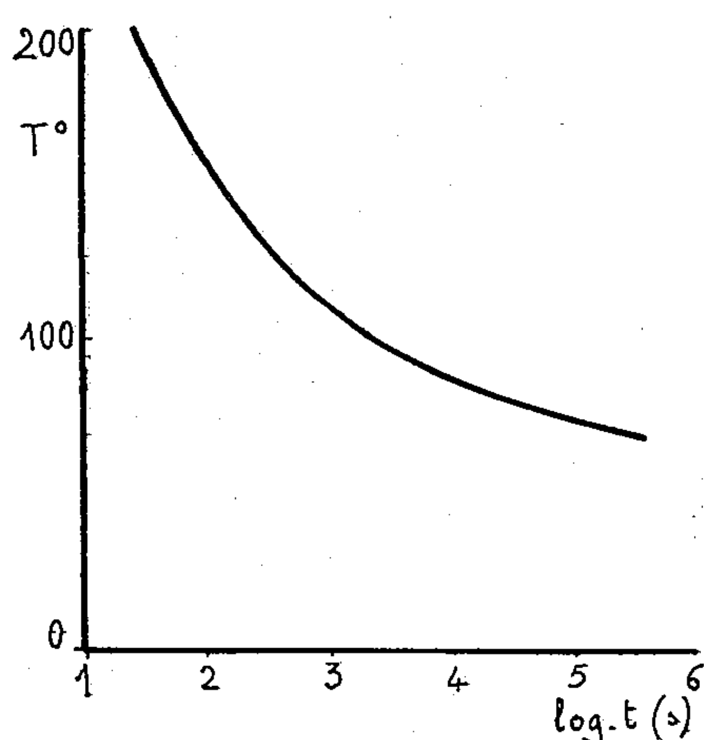


Fig. 4.

(une quinzaine de jours par exemple) à la température ambiante, un nouveau traitement thermique fera apparaître une phase *a* de durée complémentaire de celle déjà observée. Donc, au cours de cette phase, les effets sont permanents et cumulatifs.

Nous avons essayé sans succès de mettre en évidence cette modification par la mesure d'autres propriétés physiques :

A la précision de nos mesures :

1° il n'y a pas de variation de densité;

2° il n'y a pas de variation de dureté;

3° il n'y a pas de variation du module d'élasticité;

4° les rayons X indiquent toujours une structure amorphe.

b. La phase de cristallisation proprement dite est nettement plus courte que celle de germination. Elle est caractérisée par un accroissement très rapide de la conductibilité. Celle-ci croît d'autant plus rapidement et atteint une valeur d'autant plus grande que la température du traitement est plus élevée. A la fin de cette phase, un examen avec rayons X fournit un diagramme correspondant à l'état cristallisé hexagonal du sélénium.

Pour des températures de traitement thermique allant de 70 à 200° C, les rayons X ont toujours mis en évidence la structure hexagonale.

La cristallisation est accompagnée d'une élévation notable de température : le retour à la température de traitement explique en partie la diminution de conductibilité qui suit le maximum.

Résultats. — Nous avons étudié les variations de la durée de germination en fonction de la température. Les résultats sont traduits par les courbes de la figure 3.

Chacune de ces courbes est relative à un sélénium de pureté différente. La position des points d'intersection avec une droite horizontale correspondant à une température donnée montre la très grande influence de la pureté, la durée de germination étant d'autant plus courte que l'échantillon de sélénium est moins pur.

Le tableau suivant groupe les résultats obtenus, en fonction de la température en degrés centigrades pour un échantillon de sélénium de pureté 99,995 %.

T(°C).	*t*(s).	*t*(mn).	*t*(h).	T(°C).	*t*(s).	*t*(mn).	*t*(h).
70.....	198 000	3 300	55	133.....	300	5	–
71.....	158 000	2 640	44	155.....	198	3,3	–
76.....	52 200	870	14,5	164.....	140	–	–
85.....	14 400	240	4	174.....	110	–	–
91.....	7 200	120	2	186.....	80	–	–
108.....	2 760	46	–	200.....	18	–	–
120.....	900	15	–				

La figure 4 représente avec une échelle logarithmique pour ces temps, la variation de la durée de germination en fonction de la température pour cette même variété.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la pureté du fer sur la discontinuité à la limite élastique observée sur les courbes de traction.* Note (*) de MM. **Bernard Migaud** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que la discontinuité à la limite élastique des courbes de traction du fer électrolytique n'apparaît, après écrouissage et vieillissement à 70° C, que si le fer a été préalablement trempé depuis une température à laquelle le carbone est en solution solide. Une étude analogue faite avec du fer de zone fondue (2) permet de confirmer et de préciser ces résultats.

La figure 1 représente les courbes de traction successives obtenues avec une même éprouvette de fer de zone fondue.

Après recuit à 850° C et refroidissement lent, l'éprouvette est allongée de 3 % (courbe *a*) puis vieillie 24 h à 70° C. On observe alors qu'il n'y a

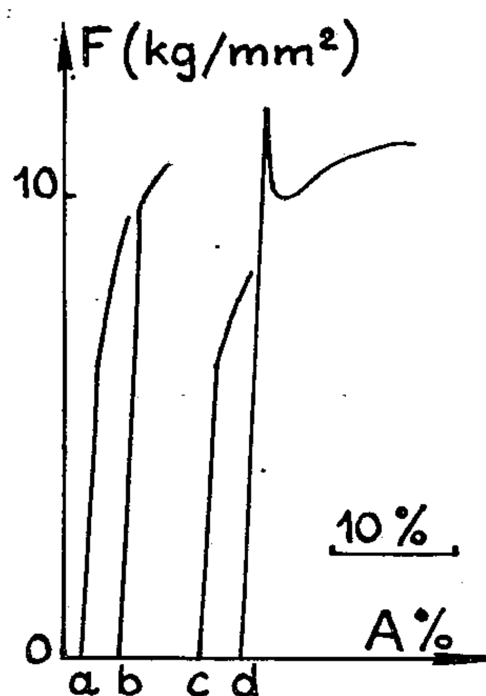


Fig. 1.

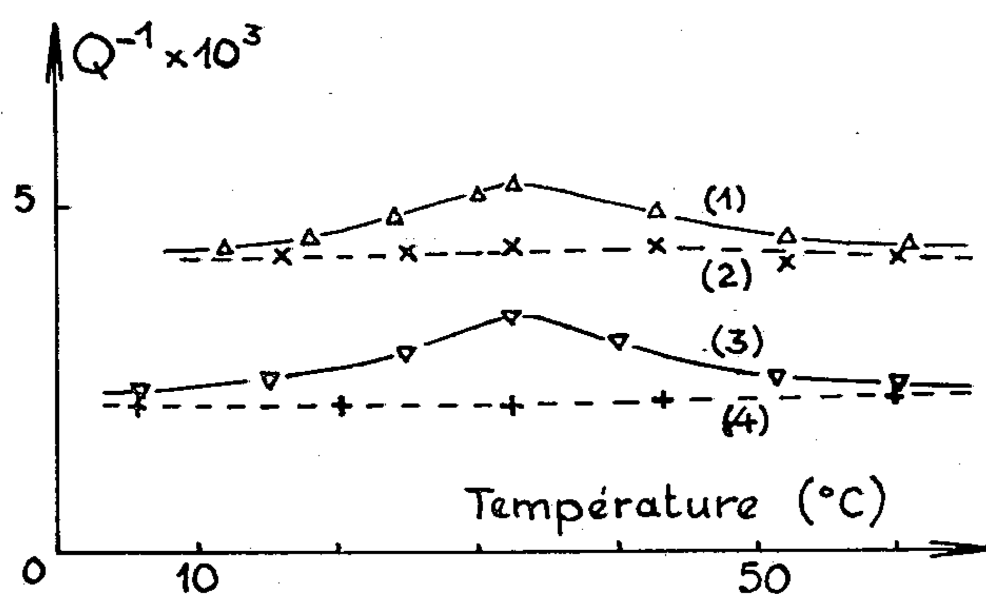


Fig. 2.

Fig. 1. — Influence du traitement thermique préalable sur l'apparition de la discontinuité à la limite élastique. Fer de zone fondue.

Fig. 2. — Variation de l'amortissement avec la température pour le fer de zone fondue (1 et 2) et le fer pur électrolytique (3 et 4).

———————— Échantillons refroidis lentement.

- - - - - - - - - - - Échantillons trempés à l'eau.

pas de discontinuité à la limite élastique (courbe *b*), l'allongement étant limité à 3 %.

Cette même éprouvette est ensuite recuite à 720° C puis trempée à l'eau. La courbe *c*, correspondant à un allongement maximal de 3 %, a été tracée immédiatement après ce traitement. L'éprouvette est alors vieillie pendant 24 h à 70° C. La courbe *d* montre que la discontinuité est très nette.

Ce phénomène est parfaitement réversible.

Ces expériences nous permettent de montrer que l'apparition de la discontinuité à la limite élastique est liée à la présence de carbone en

solution solide dans le fer et que seul, dans le cas de métaux très purs, le traitement de trempe est susceptible de donner ce résultat.

Les mesures de frottement intérieur confirment l'importance du traitement thermique préalable : en effet (*fig.* 2) les courbes donnant la variation de l'amortissement interne du fer pur en fonction de la température ne présentent un maximum à 32° C qui, dans nos conditions expérimentales, est dû au carbone que si les échantillons sont trempés à l'eau.

L'amplitude de la discontinuité à la limite élastique ($l_s - l_i$) dépend de la pureté du fer. Le tableau indique la variation de cette grandeur pour des fers de pureté différente mais de même teneur en carbone, 10.10^{-6}, et ayant subi un même traitement thermique.

Nature du fer.	Nombre de grains par mm².	($l_s - l_i$) (kg/mm²).	($l_s - l_i$) (kg/mm²), valeur maximale observée.
Fer de zone fondue	44	2,3 ± 0,3	3,5
Fer pur électrolytique	20	1,7 ± 0,3	2,1
	9	1,6 ± 0,3	2,1
Fer Armco	5	1,35 ± 0,3	1,7

L'étude expérimentale de la différence entre les limites élastique supérieure et inférieure qui apparaissent dans des conditions bien définies, permet donc de classer les fers dans l'ordre de leur pureté : l'amplitude de la discontinuité augmente avec la pureté du fer. De plus, la grosseur du grain est sans influence sur le phénomène.

Au cours de la baisse de charge ([3]), une dislocation mobile perd une partie de son énergie cinétique pour décrocher les dislocations ancrées qu'elle peut rencontrer. Or les atomes étrangers au réseau du fer, et en particulier le carbone, peuvent également absorber une partie de l'énergie des dislocations qui se meuvent dans leur voisinage. Il résulte de ces propriétés que dans un métal pur, une dislocation mobile peut entraîner la mise en mouvement d'un grand nombre de dislocations et que, d'autre part, l'amplitude de la discontinuité à la limite élastique est la plus grande dans le cas du fer le plus pur, préparé par zone fondue.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) B. MIGAUD et J. TALBOT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1771.

(2) J. TALBOT, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

(3) A. N. HOLDEN, *J. Metals*, 4, 1952, p. 182.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude de la solidification des alliages.* Note (*) de MM. **André Kohn** et **Jean Philibert**, présentée par M. Albert Portevin.

L'emploi combiné de l'autoradiographie, de la microsonde et de l'analyse thermique, sur des alliages Al-Cu, a permis de préciser le mécanisme de la solidification. La majeure partie de ce phénomène s'effectue par la croissance à température sensiblement constante de cristaux de composition uniforme; le liquide interdendritique se solidifie ensuite sur un grand intervalle de température.

Il y a maintenant plus de 50 ans que Portevin [1] a montré comment l'hétérogénéité dendritique des alliages était directement liée au processus de leur solidification. Nous nous sommes efforcés de préciser le mécanisme de ce phénomène, sur des alliages d'aluminium à 1 ou 2 % Cu, en confrontant les résultats obtenus par trois techniques différentes.

Analyse thermique. — On a enregistré en continu les variations de températures mesurées par des couples thermoélectriques en chromel-alumel, dont la soudure non protégée était directement en contact avec l'alliage examiné.

Les courbes obtenues dans des conditions extrêmement variées montrent (*fig.* 1) toujours, au début de la solidification un palier presque

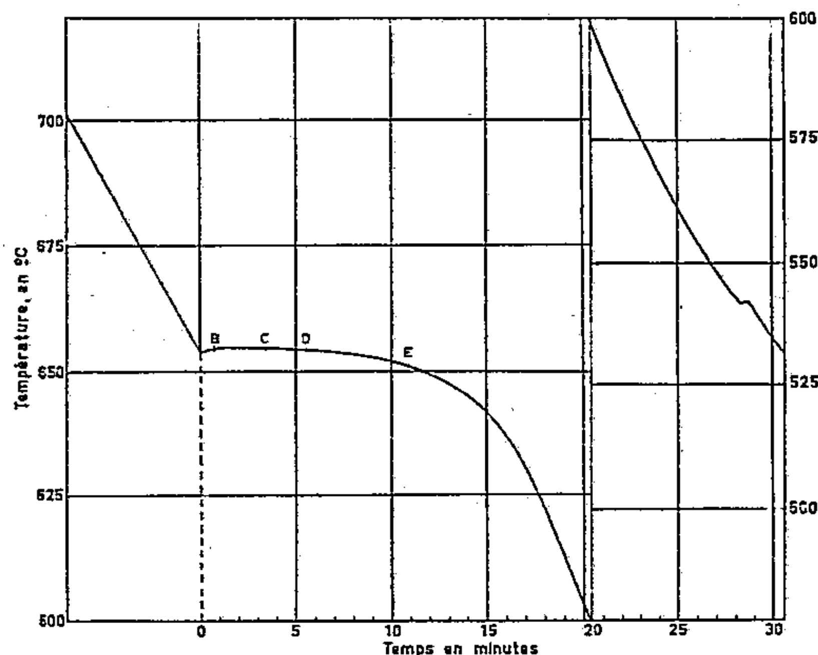


Fig. 1.

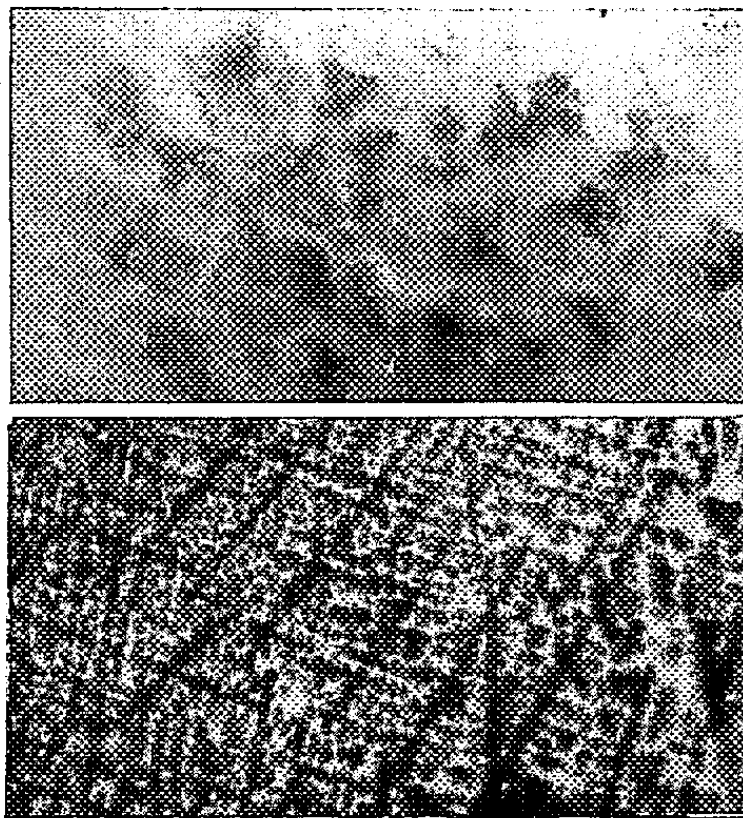


Fig 2.

Fig. 1. — Courbe d'analyse thermique obtenue sur un échantillon de 50 g d'alliage Al-Cu à 2 % Cu refroidi à la vitesse de 6°/mn.

Fig. 2. — Autoradiographies obtenues sur des échantillons refroidis à la vitesse de 6°/mn, et trempés aux instants indiqués par les lettres B et E sur la figure précédente (G × 5).

horizontal et, vers la fin de la solidification, une droite dont la pente est à peu près égale à la pente de la courbe correspondant au refroidissement à l'état solide du métal pur effectué dans les mêmes conditions; ces deux

parties sensiblement rectilignes se raccordent par un angle net dans le cas du métal pur et, dans le cas des alliages, par un arrondi dont le rayon de courbure est d'autant plus grand que la proportion d'élément d'alliage est plus élevée. Ces courbes, qui permettent de vérifier que la solidification débute toujours avec une légère surfusion, montrent que celle-ci s'achève, en général, par le dépôt d'une petite quantité d'eutectique, même lorsque la teneur en élément allié du métal est nettement inférieure à la limite de solubilité de cet élément à l'état solide.

Examen autoradiographique. — Ces essais ont été réalisés sur de petites quantités d'alliage d'aluminium à environ 2 % Cu (échantillons de 50 g) dont on suivait le refroidissement avec un couple thermoélectrique à

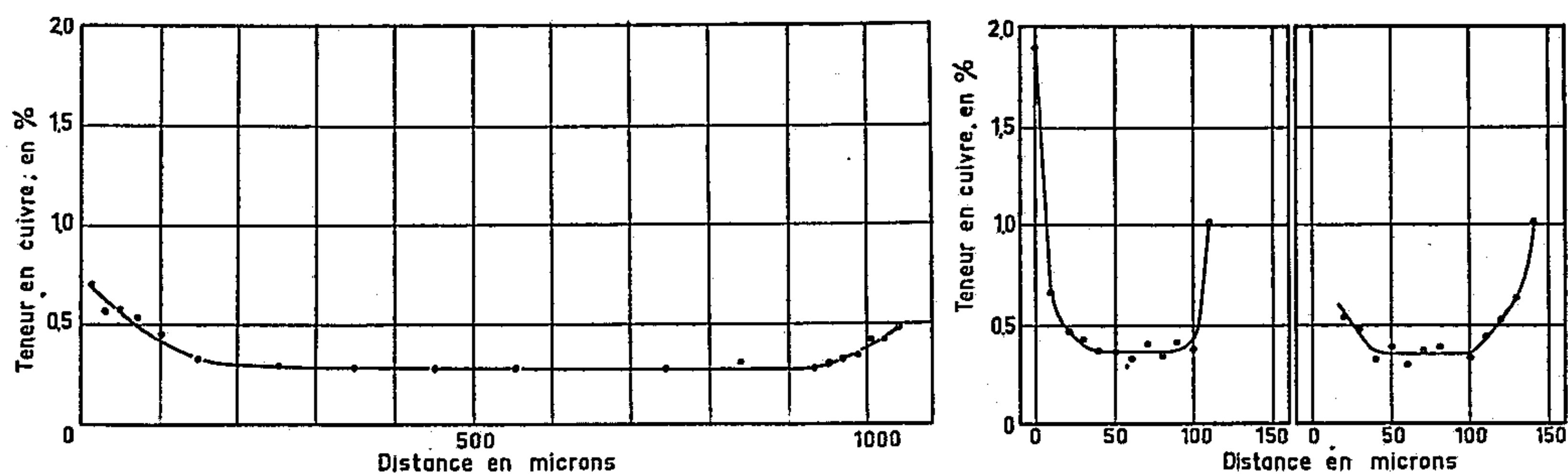


Fig. 3 *a.* — Courbe d'analyse à la microsonde obtenue sur le corps d'une dendrite d'un échantillon refroidi à 6°/mn.

Fig. 3 *b.* — Courbes d'analyse à la microsonde obtenues sur le corps d'une dendrite d'un échantillon refroidi à 180°/mn.

soudure nue, et qu'on trempait à un certain stade de la solidification par immersion dans l'eau. L'examen des autoradiographies obtenues sur ces échantillons (*fig.* 2) montre :

1° Dès qu'on a dépassé le point de surfusion, il se forme à l'intérieur de la masse de l'alliage de petits cristaux dendritiques plus purs que le liquide, croissant à partir de germes isolés, sans que cette germination soit favorisée par la présence du couple ou les parois du creuset.

2° Le faciès dendritique observé sur les autoradiographies des échantillons trempés, lorsque la température commence à baisser, est tout à fait analogue à celui des échantillons témoins non trempés. Ce résultat montre qu'à ce moment de la solidification la majeure partie de l'alliage est déjà solidifiée : seul demeure liquide le métal des espaces interdendritiques, dont la solidification s'achève à 548° en donnant l'eutectique aluminium-cuivre (33 % Cu).

Analyse à la microsonde. — L'analyse à la microsonde de Castaing de nombreux échantillons à teneurs en cuivre différentes et solidifiés dans diverses conditions de refroidissement a montré que le corps des dendrites avait toujours une concentration uniforme, dont la valeur, comprise entre le 1/4 et le 1/6e de la composition moyenne de l'alliage, dépend des condi-

tions de la solidification (*fig.* 3). Des analyses effectuées sur des échantillons trempés en cours de solidification, en défocalisant le faisceau en vue d'apprécier la concentration moyenne d'une plage de 50 μ de diamètre ont montré un enrichissement important en cuivre du métal liquide autour des cristaux en cours de croissance, le liquide conservant sa teneur initiale à une distance de quelques centaines de microns. En particulier, dans un échantillon à 1,75 % Cu, trempé au 1/6[e] de la durée totale de la solidification, on a obtenu les résultats suivants :

Concentration du corps des dendrites : 0,28 % Cu;
Concentration du liquide au voisinage des dendrites : 2,8 à 3 % Cu;
Concentration du liquide à 1 mm d'une dendrite : 1,95 % Cu.

Ces observations présentent un caractère général; en effet, l'analyse de nombreux échantillons d'acier ou d'alliages ferreux a montré que le corps des dendrites possède toujours une concentration uniforme et que le métal des espaces interdendritiques solidifiés en dernier présente une concentration beaucoup plus élevée que ne peut le laisser prévoir l'examen des diagrammes d'équilibre.

Conclusion. — L'ensemble de nos observations permet de décrire de la façon suivante le processus de la solidification d'une petite quantité de métal faiblement allié, de pureté industrielle, refroidi sans gradient de température important, dans des conditions qui conduisent à la formation d'une cristallisation équiaxe.

Il se forme au sein du liquide des cristaux distincts, plus purs que le métal liquide, dont la germination se produit après une surfusion de quelques degrés. Ces cristaux, qui se développent à une *température sensiblement constante* ont une *composition chimique uniforme*; le liquide, au voisinage de l'interface solide-liquide, a une composition plus élevée que le liquide situé à une distance plus grande, où la concentration initiale n'est pas modifiée. La chaleur dégagée au cours de ce premier stade de la solidification est presque uniquement due à la chaleur latente de solidification.

A la fin de ce stade l'alliage est constitué de dendrites de composition sensiblement uniforme, entre les branches desquelles est emprisonnée une petite quantité de liquide très enrichi en élément dissous : sa solidification va se poursuivre sur un grand intervalle de température et se terminer, éventuellement, par la formation d'un eutectique. La chaleur dégagée au cours de ce stade de la solidification provient principalement de la chaleur sensible de l'alliage qui se refroidit pratiquement à la même vitesse que le métal pur.

(*) Séance du 9 novembre 1959.
(1) A. PORTEVIN, *Revué de Métallurgie*, 4, 1907, p. 915-925.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur les N-méthoxyméthyle polyundécanamides.* Note (*) de MM. **Vasant Ambekar**, **Kanji Ashar** et **Georges Champetier**, transmise par M. Charles Dufraisse.

La réaction de N-méthoxyméthylation en milieu homogène du polyundécanamide H-[HN-$(CH_2)_{10}$-CO]$_n$-OH donne, suivant sa durée, des produits à structure linéaire ou réticulée. Étude de l'influence du taux de substitution sur les caractères de solubilité et la température de fusion.

Les polyamides linéaires, lorsque le nombre de groupes méthyléniques séparant les fonctions amide ne dépasse pas la quinzaine, ont une température de fusion élevée et des caractères de solubilité très limités, par suite de la forte cohésion moléculaire due aux liaisons hydrogène s'établissant entre les macromolécules voisines. De ce fait, les polyamides courants sont surtout utilisés comme fils textiles ou comme matières plastiques.

Divers auteurs ont essayé de modifier les propriétés physicochimiques et mécaniques des polyamides, soit par des réactions de copolycondensation, soit en introduisant dans la chaîne polyamidique des groupements atomiques

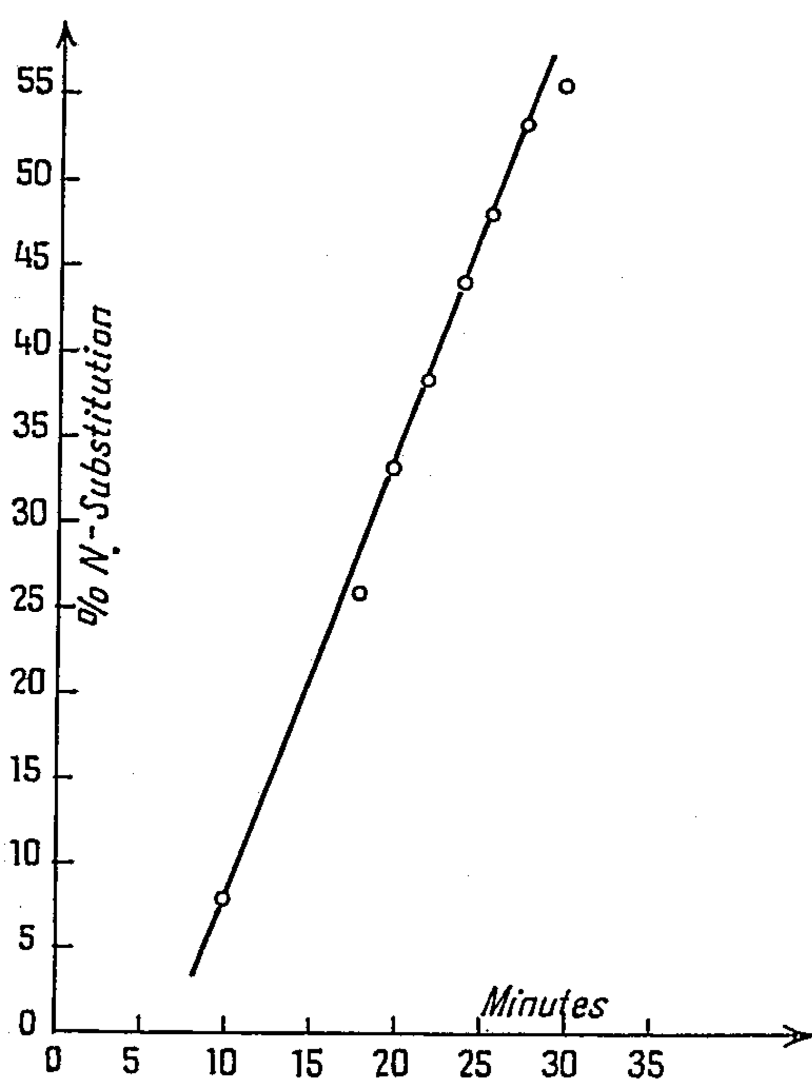


Fig. 1.

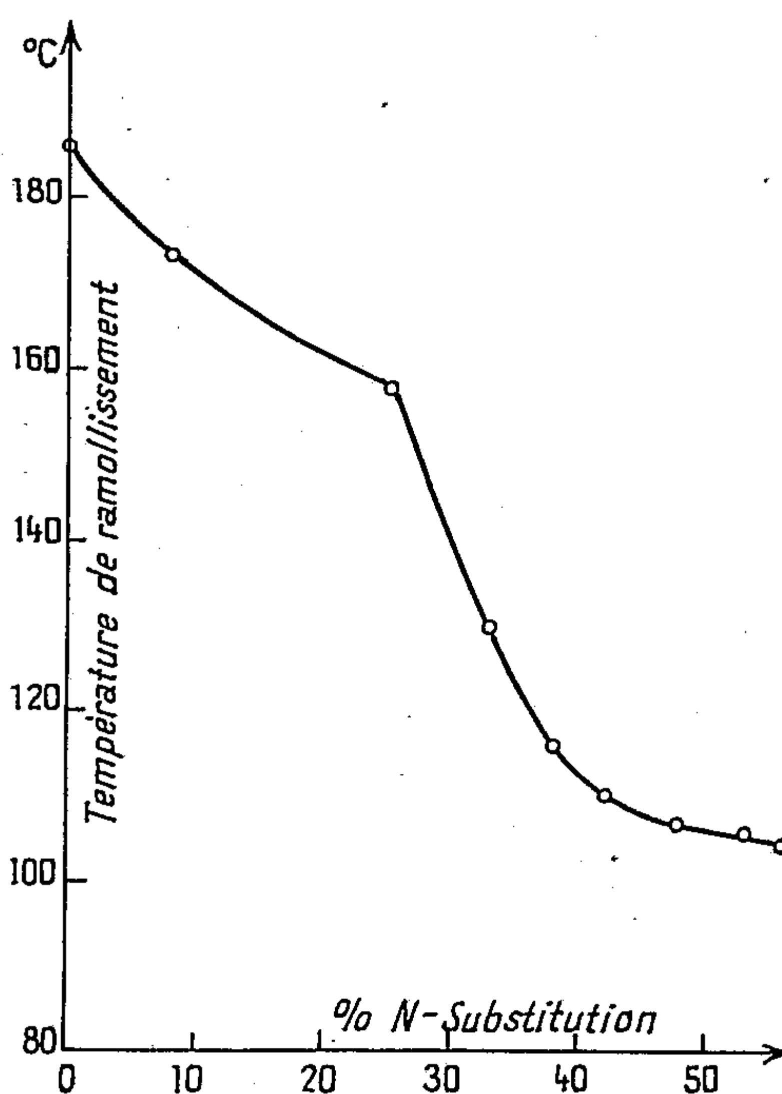


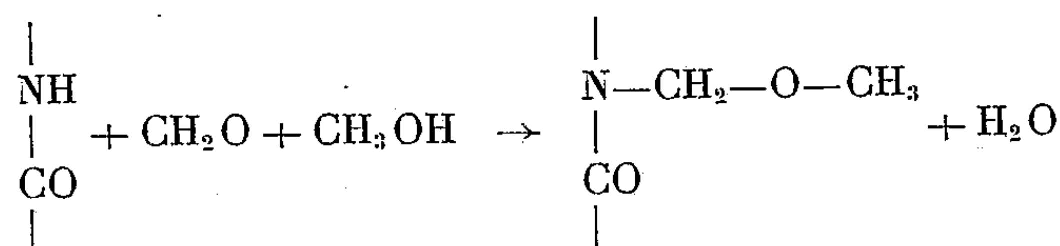
Fig. 2.

variés, soit encore en fixant sur la chaîne macromoléculaire des groupements fonctionnels latéraux divers. Ces dernières réactions peuvent être réalisées en polycondensant un composé polyamidogène comportant le groupement fonctionnel convenable ([1]), ou en greffant un tel groupement sur le polyamide, préalablement formé ([2]).

Parmi les polyamides ainsi modifiés, les polyundécanamides N-substitués par des groupements alcoyle ou aryle ont été plus particulièrement étudiés par l'un de nous [3]. La substitution de l'hydrogène de la fonction amide par des radicaux hydrocarbonés, en supprimant les possibilités d'établissement de liaisons hydrogène interchaînes, détermine une amélioration des caractères de solubilité et fait apparaître des propriétés de haute élasticité caoutchoutique. Des résultats analogues ont été obtenus par Lewis et Reynolds [4] en soumettant le polyhexaméthylène adipamide préalablement filé à une réaction de N-méthoxyméthylation. Nous avons étudié cette même réaction, en milieu homogène, dans le cas du polyundécanamide : $H—[NH—(CH_2)_{10}—CO]_nH$.

A 18,3 g de polyundécanamide dissous dans 55 g d'acide formique, est ajoutée, à la température de 60° et en agitant, une solution chaude de 24 g de trioxyméthylène dans 32 g de méthanol. Puis, après un certain temps prédéterminé, une nouvelle addition de 32 g de méthanol est effectuée. La réaction est alors poursuivie durant le même laps de temps; le polyamide N-méthoxyméthylé est ensuite précipité par un grand excès d'une solution aqueuse d'acétone 50/50.

Les résultats analytiques (dosage du formaldéhyde et des groupements méthoxy fixés) s'accordent bien avec la fixation sur l'azote de groupements méthoxyméthyle $—CH_2—O—CH_3$. Cependant la présence d'un petit nombre de groupements $—(CH_2—O)_n—CH_3$, dans lesquels n serait petit, ne peut pas être exclue.



Le taux de substitution du polyamide est une fonction linéaire de la durée de la réaction (*fig.* 1). Cependant, si cette dernière est supérieure à 30 mn (taux de substitution 55,5 %), il se forme des produits réticulés, insolubles et infusibles, en quantité croissante, bien qu'il n'y ait pas d'augmentation du taux de substitution du polyamide N-méthoxyméthylé demeuré soluble.

Les N-méthoxyméthyle polyundécanamides dont le taux de substitution est supérieur à 26 % sont solubles à chaud dans l'éthanol absolu. Leur solubilité croît avec le taux de substitution.

Les N-méthoxyméthyle polyundécanamides n'ont pas une température de fusion nette. Ils commencent à se ramollir à une température difficile à déterminer avec précision par suite d'une réaction de pontage qui se produit sous l'action de la chaleur. Cette température de ramollissement diminue lorsque le taux de substitution s'accroît. La diminution devient rapide au-delà d'un taux de substitution de 25-26 % (*fig.* 2), mais pour ce degré de substitution, la température de ramollissement observée, 158°,

correspond à celle qu'on peut prévoir d'après l'indice d'interaction hydrogène ([5]). Les N-méthoxyméthyle polyundécanamides dont le degré de substitution est supérieur à 26 % commencent à fondre à des températures bien inférieures à la température de fusion théorique. Cet écart a déjà été observé avec d'autres polyundécanamides N-substitués. Il peut s'expliquer par la répartition topochimique des groupements substituants le long des chaînes polyamidiques et par l'encombrement stérique de ces groupements provoquant, par écartement des chaînes macromoléculaires et diminution de la cristallinité, un affaiblissement des liaisons hydrogène subsistantes et des interactions Van der Waals assurant la cohésion moléculaire.

La réaction de N-méthoxyméthylation du polyundécanamide, peut être aussi effectuée sur le polyamide filé. Elle donne un fil élastique de propriétés comparables à celles observées par Lewis et Reynolds pour le N-méthoxyméthyle polyhexaméthylène adipamide.

(*) Séance du 28 octobre 1959.

([1]) G. Champetier et coll., *Bull.Soc. Chim.*, 1956, p. 853.

([2]) T. L. Cairns, H. D. Foster, A. W. Larchar, A. K. Schneider et R. S. Schreiber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 651.

([3]) G. Champetier et M. Lavalou, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 261; G. Champetier et R. Aelion, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 346; G. Champetier, B. Chauvel et M. Lavalou, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 428.

([4]) J. R. Lewis et R. J. W. Reynolds, *Chem. and Ind.*, 1951, p. 958.

([5]) G. Champetier et R. Aelion, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 683.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la composition de l'huile essentielle de Géranium Bourbon* (Pelargonium Roseum *Willd*). Note (*) de Mme **Andrée Gaiffe** et M. **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs de cette présente Note ont examiné la composition de l'huile essentielle de *Pelargonium Roseum* Willd, et en particulier *des portions de queue*, en vue de déterminer la présence d'azulènes.

L'huile essentielle de *Pelargonium Roseum* Willd est produite en quantités assez importantes dans l'île de la Réunion (ancienne île Bourbon).

Cette essence renferme des terpènes azulénogènes qui, après déshydrogénation donnent naissance à du S-guaiazulène ([1]); mais à notre connaissance, on n'avait pas encore signalé la présence d'azulène dans les fractions de distillation.

Les essences étudiées ont été soumises à un premier fractionnement industriel après saponification préalable. On a alors séparé la portion de queue passant à une température supérieure à 100° sous 4 mm Hg. Ces fractions de distillation sont fortement colorées en vert, assez visqueuses, et distillent entre 100 et 170° sous 4 mm Hg. Il est difficile de donner un indice de réfraction, celui-ci variant légèrement avec l'essence de départ, mais il reste voisin de n_D^{20} 1,485. Ces queues de distillation renferment de faibles quantités de composés qui provoquent des mousses abondantes, rendant impossible toute distillation fractionnée dans les colonnes à distiller habituelles.

Un premier fractionnement a été fait à l'évaporateur rotatif sous vide. Nous avons ensuite repris les fractions dans un appareil à distiller muni d'un dispositif antimousse, ce qui nous a conduits aux fractions suivantes;

Fractions.	Température d'ébullition (°C).	Coloration.	Indice.
I.........	$É_4$ 100	Jaune à reflets verts	n_D^{20} 1,472
II.........	$É_4$ 102 à 145	Verte	Indice variable vraisemblablement mélange de plusieurs constituants
III........	$É_4$ 146 à 147	Bleu indigo	n_D^{24} 1,5034

Cette dernière fraction renferme un azulène dont nous avons cherché à déterminer la structure.

L'analyse élémentaire n'a décelé que du carbone et de l'hydrogène.

Une détermination du poids moléculaire par cryoscopie a donné une masse moléculaire voisine de 203 (198 pour le S-guaiazulène $C_{15}H_{18}$ ou 1.4-diméthyl 7-isopropylazulène).

La spectrographie infrarouge nous a fourni un spectre présentant une grande analogie avec celui du S-guaiazulène, notamment les raies des groupements méthyl et isopropyl.

Nous avons préparé le picrate, F 122-123°, même température de fusion que pour celui du S-guaiazulène.

Par oxydation au moyen du bichromate de potassium en milieu sulfurique (en mettant une quantité suffisante de réactif pour que la réaction soit totale) il a été observé un dégagement de gaz carbonique qui a troublé de l'eau de chaux. Par entraînement à la vapeur du milieu réactionnel, on recueille par condensation un liquide de pH 3, renfermant de l'acide formique ainsi que nous l'avons vérifié par la méthode de Duclaux et par précipitation de chlorure mercureux obtenue en ajoutant au liquide condensé une solution tamponnée (acide acétique, acétate d'ammonium) de chlorure mercurique.

Enfin nous avons essayé la réaction de formylation. On utilise le procédé de A. Vilsmeier et A. Haak (2), qui donne un aldéhyde. Le groupe —CHO se fixe en 1 ou en 3.

Le spectre infrarouge a confirmé la présence de ce groupement. Une semicarbazone a été également préparée. Après recristallisation dans l'alcool, F 194°, Treibs (3) donne F 192-193°.

L'analyse de l'aldéhyde a donné : $C_{16}H_{18}O$, calculé %, C 84,92; H 8,02; trouvé %, C 84,3; H 8,1.

Il existe donc dans certaines portions de distillation de l'essence de *Pelargonium Roseum* Willd un azulène, et les résultats analytiques montrent que cet azulène est du S-guaiazulène.

(*) Séance du 2 novembre 1959.

(1) Pfau et Plattner, *Helv. Chim. Acta*, 19, 1936, p. 858.

(2) A. Vilsmeier et A. Haak, *Ber. Chem. Ges.*, 60, 1927, p. 121.

(3) W. Treibs, H. J. Neupert et J. Hiebsch, *Ber. Chem. Ges.*, 92, 1959, p. 141.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et étude pharmacologique préliminaire des esters diméthylaminoéthyliques de divers acides agissant comme régulateurs de croissance des végétaux.* Note de Mme **Germaine Thuillier**, MM. **Paul Rumpf** et **Jean Thuillier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les nouvelles molécules préparées exercent une action stimulante d'un type nouveau sur le système nerveux; en particulier elles potentialisent l'action centrale de l'adrénaline.

Le β-diméthylaminoéthanol a été proposé en thérapeutique psychiatrique dans le but d'augmenter l'imprégnation acétyl-cholinique du cerveau (1); cet aminoalcool n'ayant qu'une activité faible et fugace, nous l'avons estérifié par les acides phénylpropionique et *p*-chlorophénoxyacétique, estérifications qui s'étaient révélées susceptibles d'accroître la puissance et la durée de l'action de certaines hormones (2).

L'étude pharmacologique de l'ester β-diméthylaminoéthylique de l'acide *p*-chlorophénoxyacétique devait montrer que, contrairement à l'ester de l'acide phénylpropionique, ce nouveau composé possédait des propriétés tout à fait différentes de celles du diméthylaminoéthanol et exerçait une action stimulante sur le système nerveux central. Cette observation nous a conduits à préparer d'autres esters diméthylaminoéthyliques à partir d'acides possédant en commun avec l'acide *p*-chlorophénoxyacétique la particularité d'être des régulateurs de croissance des végétaux. On a constaté que ces composés possédaient à des degrés divers le pouvoir d'augmenter l'activité spontanée des animaux de laboratoire, d'accroître l'action hypertensive de l'adrénaline appliquée sur le cortex cérébral (3) et se comportaient d'une façon générale comme des régulateurs diencéphaliques. Vis-à-vis des mêmes tests, l'acide *p*-chlorophénoxyacétique s'est montré totalement inactif.

Les esters suivants ont été préparés (4) :

TABLEAU I.

N°.	Formule développée.	Formule brute.	F (°C).	Méthode de préparation.
1...	Cl⟨ ⟩OCH$_2$COOCH$_2$CH$_2$N(CH$_3$)$_2$.HCl	$C_{12}H_{17}O_3NCl_2$	131	A
2...	Cl⟨ ⟩OCH$_2$COOCH$_2$CH$_2$N(CH$_3$)$_2$.HCl (Cl)	$C_{12}H_{16}O_3NCl_3$	162	A
3...	⟨ ⟩OCH$_2$COOCH$_2$CH$_2$N(CH$_3$)$_2$.HCl	$C_{12}H_{18}O_3NCl$	96	A
4...	Cl⟨ ⟩OCH$_2$COOCH$_2$CH$_2$N(CH$_3$)$_2$.HCl (CH$_3$)	$C_{13}H_{19}O_3NCl_2$	118 (*)	A
5...	F⟨ ⟩OCH$_2$COOCH$_2$CH$_2$N(CH$_3$)$_2$.HCl	$C_{12}H_{17}O_3NClF$	109	A

N°.	Formule développée.	Formule brute.	F (°C).	Méthode de préparation.
6...	$CH_2COOCH_2CH_2N(CH_3)_2.HCl$	$C_{16}H_{20}O_2NCl$	155	A
7...	$OCH_2COOCH_2CH_2N(CH_3)_2.HCl$	$C_{16}H_{20}O_3NCl$	121 (*)	B
8...	$OCH_2COOCH_2CH_2N(CH_3)_2.HCl$	$C_{16}H_{20}O_3NCl$	152	B
9...	HN $CH_2COOCH_2CH_2N(CH_3)_2.HCl$	$C_{14}H_{19}O_2N_2Cl$	132	B
10...	$CH_2CH_2COOCH_2CH_2N(CH_3)_2.HCl$	$C_{13}H_{20}O_2NCl$	102	A

(*) Chlorhydrate préparé à partir d'un aryloxyacide technique, mais purifié jusqu'à point de fusion constant.

Ils ont été obtenus par deux procédés :

A. On chauffe à reflux en milieu benzénique les chlorures d'acides avec le diméthylaminoéthanol en excès.

B. On fait réagir l'acide avec le chloro-2 diméthylamino-1 éthane $Cl.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ dans l'alcool isopropylique anhydre. On porte ensuite à l'ébullition pendant 2 h et précipite par l'éther le chlorhydrate d'ester basique formé. Cette dernière méthode a été adoptée dans tous les cas où la préparation du chlorure d'acide s'avérait difficile; elle permet en outre d'obtenir directement le chlorhydrate de l'ester basique. Dans les cas où le procédé A fut utilisé, les chlorhydrates ont été obtenus par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur les bases en solution dans un mélange éther-acétone.

Les chlorhydrates des esters diméthylaminoéthyliques préparés se présentent sous forme de cristaux blancs, solubles dans l'eau froide, plus ou moins hygroscopiques. Ils sont insolubles dans le benzène, l'éther, le chloroforme, difficilement solubles à froid dans l'alcool isopropylique et l'acétone. Ils ont été purifiés par recristallisation dans l'alcool isopropylique ou dans l'acétone.

L'étude pharmacologique de ces divers composés a montré que leurs toxicités étaient généralement assez faibles et leurs actions sur le système nerveux autonome peu intenses; en revanche, leur pouvoir d'accroître considérablement l'*action centrale de l'adrénaline* se révéla tout à fait remarquable. On trouvera, dans le tableau II, un résumé des premiers résultats obtenus.

TABLEAU II.

N°.	Toxicité [D. L. 50, I. V. (mg/kg) (souris)].	Dose moyenne efficace [I. V. (mg/kg) (*)].	Potentialisation de l'action de l'adrénaline appliquée sur le cortex cérébral du lapin. (3).
1.......	350	50	+ + + 150 % d'augmentation hypertensive
2.......	295	50	+ 50 » »
3.......	530	50	0
4.......	270	30	+ + + 150 » »
5.......	390	100	+ + 100 » »
6.......	85	20	+ + 100 » »
7.......	130	20	+ 50 » »
8.......	160	10	+ + 100 » »
9.......	90	25	+ 50 » »
10.......	900	100	0

(*) Les doses utilisées pour ces essais ne sont pas identiques parce qu'on a été obligé de tenir compte de la toxicité de chaque produit, très variable d'un composé à l'autre.

L'estérification du diméthylaminoéthanol par les acides régulateurs de croissance des végétaux aboutit donc à des composés dont l'activité pharmacologique particulièrement marquée est très différente de celle de l'aminoalcool libre. La spécificité inattendue de ces acides paraît être démontrée par le fait que d'autres acides assez voisins, mais dépourvus d'action sur la croissance des végétaux, conduisent à des composés inactifs (tableau II, composés 3 et 10).

Les acides dichloro-2.4 phénoxyacétique et indolylacétique dont dérivent les esters 2 et 9 sont considérés comme des régulateurs de croissance des végétaux particulièrement intéressants. Il n'y a donc pas un parallélisme complet entre les expressions quantitatives de cette propriété et de l'activité mise en évidence dans la présente Note. C'était à prévoir, puisqu'on sait que même les divers tests utilisés pour évaluer une action sur la croissance des végétaux ne conduisent pas à des classements identiques des composés étudiés.

(1) C. C. PFEIFFER, E. H. JENNEY et W. GALLAGHER, *Science*, 126, 1957, p. 610-611.
(2) D. GOULD, L. FINCKENOR et E. B. HERSHBER, *Chem. and. Indust.*, 29 octobre 1955, p. 1424-1433.
(3) B. MINZ, P. BUSER et D. ALBE-FESSARD, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1154.
(4) Brevet français déposé par le C. N. R. S. aux noms de G. Thuillier et P. Rumpf, le 15 avril 1959, P. V. 792.163.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., Bellevue, Laboratoire de Biologie, Clinique des Maladies mentales, Hôpital Sainte-Anne, Paris.*)

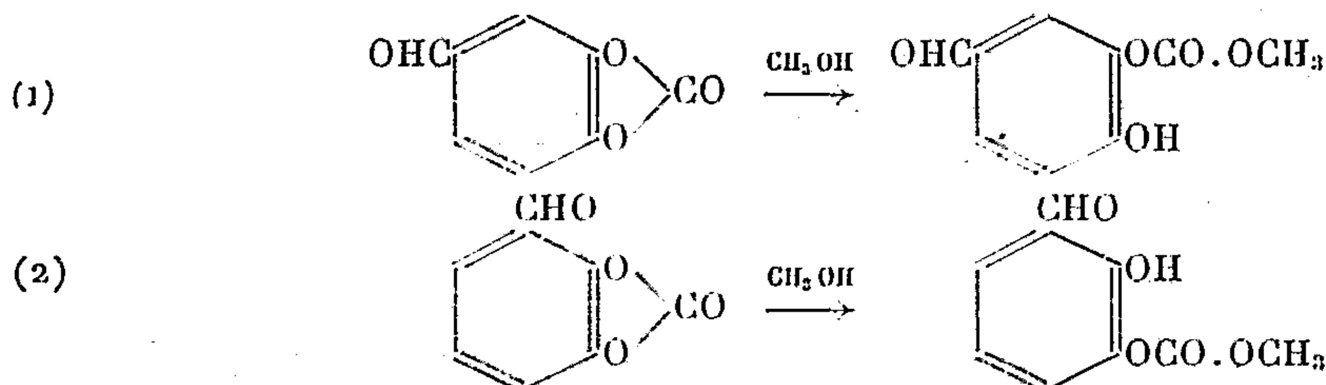
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'aldéhyde méthoxy-2 hydroxy-3 benzoïque*. Note de MM. **Albert Funke** et **Roger Gombert**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Le méthoxy-2 hydroxy-3 benzaldéhyde, nouvel isomère de la vanilline, a été obtenu avec de bons rendements à partir de l'aldéhyde benzyloxy-2 mésyloxy-3 benzoïque.

Dans la série des aldéhydes *o*-dihydroxybenzoïques dont une seule fonction phénolique est méthylée, nous connaissons la vanilline, l'isovanilline et l'orthovanilline; seul l'isomère de l'*o*-vanilline, l'aldéhyde méthoxy-2 hydroxy-3 benzoïque, n'a jamais été obtenu.

Dans un article très documenté sur la *Nature des oxybenzaldéhydes*, Pauly ([1]) étudie la réactivité des groupements phénoliques dans la série des aldéhydes dihydroxy-3.4 et dihydroxy-2.3 benzoïques.

Il obtient, en ouvrant les carbonates cycliques au moyen de l'alcool méthylique, les hydroxy-carbométhoxybenzaldéhydes :



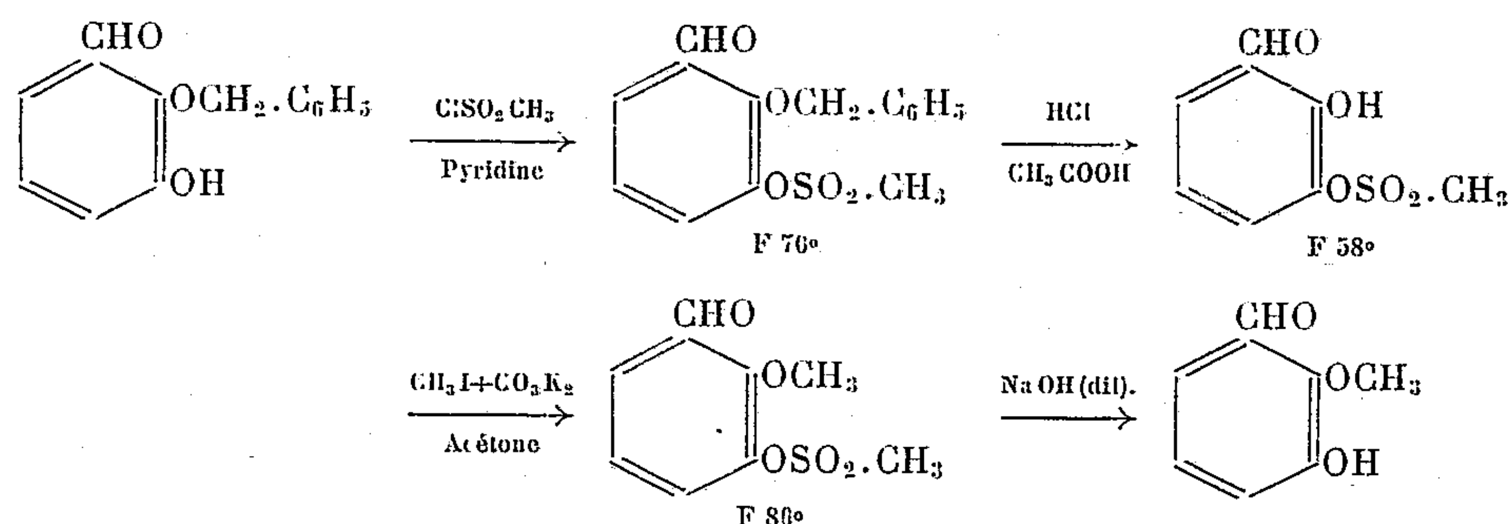
Dans le premier cas, le monophénol se laisse très facilement méthyler par le sulfate de diméthyle et Pauly obtient, après saponification du groupement carbométhoxylé, l'isovanilline, ce qui ne laisse aucun doute sur la position du groupement carbométhoxylé après ouverture du cycle.

Dans le cas de l'aldéhyde dihydroxy-2.3 benzoïque, Pauly n'a pu méthyler la fonction phénolique restée libre et n'a donc pu donner une preuve formelle de la position du groupement carbométhoxylé, il affirme cependant que celui-ci est en méta par rapport à la fonction aldéhydique car, dit-il, « notre produit montre une analogie tellement indiscutable avec l'aldéhyde salicylique et une différence si absolue avec le *m*-oxybenzaldéhyde que la position du groupement phénolique est certaine ». Il obtient d'ailleurs ce même corps par action du chlorocarbonate de méthyle sur le sel monosodique de l'aldéhyde dihydroxy-2.3 benzoïque. Or, récemment l'un de nous ([2]) a pu prouver que, dans la monobenzylation de l'aldéhyde dihydroxy-2.3 benzoïque, le groupement benzyle se fixe exclusivement en ortho par rapport à la fonction aldéhydique, ce qui nous a incités à étudier la préparation de l'iso *o*-vanilline et ceci par deux procédés différents :

1° Dans une méthylation directe de l'aldéhyde dihydroxy-2.3 benzoïque

par le sulfate de diméthyle, en choisissant les conditions les plus favorables à une monométhylation, nous avons obtenu à la fois le dérivé diméthoxylé, le dérivé *o*-méthoxylé et l'aldéhyde dihydroxylé récupéré. La séparation des deux phénols (dihydroxy et hydroxyméthoxy) peut être faite par distillation fractionnée, mais les points d'ébullition sont voisins, ce qui rend l'opération difficile et diminue le rendement en aldéhyde méthoxy-2 hydroxy-3 benzoïque.

2° L'autre procédé peut être résumé par le schéma suivant :



Les rendements des réactions successives sont très satisfaisants, en tout cas supérieurs à 75 %.

Nous mentionnons également que dans un essai de monomésylation nous avons pu isoler le dérivé *o*-mésoxylé F 136°. Il faut noter que ce produit ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer, alors que son isomère *m*-mésoxylé (F 58°) donne une coloration rouge foncé.

Nous devons donc admettre que les monosubstitutions que nous avons réalisées (benzylation, méthylation, mésylation) sur la dihydroxy-2.3 benzaldéhyde se font préférentiellement, sinon exclusivement, en ortho par rapport à l'aldéhyde.

Le méthoxy-2 hydroxy-3 benzaldéhyde est un produit blanc qui cristallise dans l'eau ou le benzène sous forme de cristaux brillants. Il fond à 113-115° et distille sous 15 mm à 135°. Pas de coloration avec $FeCl_3$.

Dosage : calculé %, C 63,15; H 5,26; trouvé %, C 63,35; H 5,43.

Dinitrophénylhydrazone F 228°.

Dosage : calculé %, C 50,60; H 3,61; trouvé %, C 50,55; H 3,82.

L'oxime a été préparée en traitant l'aldéhyde, dissous dans la soude 2N, par le chlorhydrate d'hydroxylamine. On obtient un produit cristallisé qui est purifié par recristallisation dans le benzène ou l'eau. F 118°.

Dosage : calculé %, C 57,48; H 5,45; trouvé %, C 57,64; H 5,65.

(1) H. PAULY, *Ann.*, 383, 1911, p. 236.

(2) A. FUNKE et A. PAULSEN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 784.

GÉOLOGIE. — *Présence d'éléments allochtones dans la zone du Flysch de Colmenar (Andalousie).* Note de M. **Yves Peyre**, présentée par M. Paul Fallot.

Au Nord de Malaga et parallèlement à la côte méditerranéenne, la zone du Flysch de Colmenar se présente morphologiquement comme un couloir allongé d'Est en Ouest, séparant le massif primaire des monts de Malaga au Sud d'avec la chaîne calcaire secondaire (Pénibétique) au Nord. Occupée par des sédiments tendres, principalement tertiaires, elle est très vallonnée et couverte de cultures.

M. Blumenthal [1] y a distingué plusieurs éléments :

A. Au Sud, sur la bordure du Paléozoïque, on observe des marnes et des marno-calcaires gris verdâtre. Ils présentent parfois à leur base un conglomérat formé essentiellement de galets de Paléozoïque.

B. Plus au Nord et en particulier dans la région de Valle de Abdalagis, il a décrit une série de marnes bariolées vertes et rouges, contenant fréquemment des bancs gréseux plus ou moins durs.

C. Il note dans la série précédente un ensemble de marnes, de dolomies en partie caverneuses, de gypses; tout en faisant état de la ressemblance de telles formations avec le Trias « citrabétique » (Trias d'Antequera), il les attribue à un faciès triasique (« triasfazies ») du flysch tertiaire.

D. Au-dessus de la série B, il place un niveau stratigraphique de grès quartzeux massifs, en bancs épais, qu'il compare aux « grès de l'Algibe » définis par J. Gavala dans la province de Cadix.

E. La « Série de l'Aguila » (du *Cerro del Aguila* au Sud-Ouest du Torcal), est formée de couches d'une grande variabilité. « Le type fondamental peut en être fourni par un grès calcareux à grain fin remarquablement stratifié ». Aux environs de Nogales, s'intercalent dans cette série de grossières brèches à Nummulites datées de l'Auversien par L. Rutten.

Au cours de l'été 1959, j'ai effectué des recherches dans la zone comprise entre la Sierra Chimenea au Nord, le Primaire des monts de Malaga au Sud et limitée à l'Est et à l'Ouest par les routes d'Antequera à Malaga par Villanueva-de-la-Concepcion d'une part et par Valle de Abdalagis d'autre part; j'ai étudié surtout celles de ces formations que M. Blumenthal considère comme un « faciès triasique » du flysch (C).

On y observe essentiellement des gypses et des dolomies. Les dolomies ressemblent beaucoup à celles qu'on peut observer çà et là sur le massif ancien des monts de Malaga et en particulier aux environs d'Almogia où M. Blumenthal les avait attribuées au Trias supérieur; ce sont des roches claires, fréquemment litées en petits bancs, à débit parallélépipédique, parfois bréchiques; certains bancs ont un aspect de calcaire lithographique à grain extrêmement fin et à cassure conchoïdale. Les gypses, souvent accompagnés de cargneules et de marnes bariolées se placent au voisinage des dolomies; ils ont en général peu d'épaisseur sauf dans le vallon de l'Arroyo de los Yesos, à l'Est de Valle de Abdalagis, et sont très souvent exploités.

De plus j'ai rencontré, à l'Ouest de Nogales, une importante masse de roches éruptives basiques très altérées accompagnée de tufs, associée aux dolomies.

Cet ensemble de formations présente une identité totale de faciès avec certains éléments du Trias plus septentrional et surtout avec certains niveaux du « Permo-trias » rouge des monts de Malaga (en particulier près du Palo de Malaga et près d'Almogia). Il est légitime de les rapporter au Trias, d'autant que les conditions de sédimentation d'une telle série s'accordent mal avec celles qui président au dépôt de formations détritiques de type flysch.

Au voisinage du Trias j'ai souvent observé des paquets de roches étrangères au flysch, en particulier des esquilles de calcaire jurassique (Sud de Camellos), des masses parfois très importantes de marno-calcaires à cassure conchoïdale d'âge crétacé (Sud de Camellos, Est du km 21 de la route d'Antequera à Alora, Sud du Cerro del Buho), il existe en particulier un Cénomano-Turonien à *Rotalipora*, *Pythonella ovalis* et *P. sphærica* (Sud de Camellos).

Dans la région étudiée, ce Trias est bien plus largement répandu qu'il ne ressort de la carte de M. Blumenthal. Il forme un liséré assez continu qui, au Nord, à l'Ouest et au Sud, sépare le massif d'El Aguila, le petit sommet de cote 825 dénommé Chimenea et le massif de Camellos du flysch environnant; je n'ai pas de documents sur la partie orientale de cette zone.

La masse qui repose sur ce Trias est principalement composée de formations éocènes; à la suite de M. Blumenthal on peut y distinguer principalement :

— des calcaires parfois un peu gréseux, à grain assez fin, bien lités, de teinte sombre. J'y ai trouvé en grande abondance des débris de *Microcodium* qui leur donnent un aspect gréseux. Ces bancs calcaires sont souvent séparés par des lits de marnes blanches d'importance variable. J. Magné qui a bien voulu étudier les microfaunes dégagées y a reconnu du Paléocène. Cette formation forme la base de la série d'El Aguila et de Camellos;

— au-dessus de ce Paléocène, se trouvent des calcaires détritiques, parfois conglomératiques riches en microfaune. Étudiant les échantillons recueillis par M. Blumenthal, L. Rutten, sur la base d'une association de Nummulites, d'Orthophragmines et de petites Assilines avait reconnu l'Auversien; l'étude, en cours, des échantillons que j'ai récoltés semble montrer qu'il y existerait en outre plusieurs niveaux depuis l'Éocène inférieur jusqu'à l'Oligocène inférieur;

— une formation très particulière non encore signalée a été attribuée à l'Éocène « sans qu'il soit possible de préciser davantage » (J. Magné). Il s'agit de calcaires un peu marneux, clairs, bien lités à bandes de silex. Cette formation qui a 30 à 40 m d'épaisseur se rencontre, tant au Sud qu'au Nord, vers la base de la série.

L'ensemble hétérogène de type flysch qui se place au-dessous du Trias défini plus haut, présente lui aussi une tectonique complexe. Son étude est en cours; j'ai pu y vérifier la présence d'Oligocène sous différents faciès (marnes bariolées, calcaires à Lépidocyclines); il y existe en outre un Crétacé supérieur parfois détritique directement superposé à un Crétacé

rouge « pénibétique », ce qui confirme certaines observations de A. Robaux [2].

M. Blumenthal considérait le « Flysch de Colmenar » comme un ensemble transgressif d'âge nummulitique; les recherches récentes conduisent donc à y distinguer une unité supérieure, allochtone, à matériel éocène. Cette nappe, d'origine méridionale comporte à sa base un coussinet de Trias gypseux; elle repose sur un complexe en partie d'âge oligocène et dont certains éléments sont, semble-t-il, transgressifs sur le massif des monts de Malaga [3]. Ces premières données présentent sous un jour nouveau le problème de l'âge et de la structure des formations qui constituent la zone de Colmenar et celui de ses rapports avec les régions voisines (Pénibétique, Bétique de Malaga).

(1) M. BLUMENTHAL, *Eclog. Geol. Helv.*, 23, nº 1, 1930, p. 41-293.

(2) A. ROBAUX, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1291.

(3) J. DIDON, M. DURAND-DELGA, J.-M. FONTBOTE, J. MAGNÉ et Y. PEYRE, *El Oligoceno superior descansando sobre el Betico de Malaga*, à paraître *Not. y Com. Inst. Geol. y Min. de España.*

(Laboratoire de Géologie, Collège de France, Paris.)

GÉOLOGIE. — *Importance et rôle des Termites dans les formations pédologiques fossiles du Quaternaire de la région de Béni-Abbès.* Note (*) de M. **Georges Conrad**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

En aval de la palmeraie de Béni-Abbès (Sahara nord-occidental) sur la rive gauche de l'oued Saoura, dans la terrasse du Quaternaire récent, la présence d'un niveau de termitières bien conservées élucide le problème de la formation de nombreuses concrétions ferrugineuses, situées dans les horizons pédologiques de cette région (*fig.* 1 A).

Au sommet de la terrasse du troisième pluvial post-villafranchien Saourien Q^1 [1], des horizons sableux ocres, concrétionnés par des oxydes ferriques hydratés, représentent des horizons B de paléosols dans lesquels le fer s'est accumulé par migration ascendante, à partir de la nappe phréatique, sous forme de fer ferreux. Ce type d'oxydation ocre se trouve dans les formations du Quaternaire récent, Saourien (Q^1), qui s'achève à l'orée du Néolithique saharien, mais on n'en retrouve pas de traces dans les formations Guiriennes (Q^2), plus récentes.

Les niveaux de termitières fossiles sont situés sur un palier d'érosion d'âge Q^{1b} de la terrasse Q^1 et se présentent sous la forme de concrétions ferrugineuses ocres (du même type que les oxydations des paléosols) qui permettent de reconnaître la structure primitive des habitations des Isoptères, avec des chambres (diamètre de 10 cm environ) d'où partent des conduits descendants d'assez gros diamètre, 5 à 15 mm, et surmontées de tubes de sortie plus fins qui font saillie à la surface du sol. Il s'agit vraisemblablement de constructions de *Psammotermes* [2] et les masses de sable concrétionnées représentent des ensembles de chambres (*fig.* 1 C).

Ces termitières qui sont très denses, sont contenues dans un paléosol où l'on distingue un horizon A sableux, lessivé, très blanc, qui surmonte un horizon B, également sableux, rose. Le concrétionnement des termitières peut s'expliquer par des migrations ascendantes, à partir d'une nappe phréatique peu profonde, de fer ferreux venant se précipiter sous une forme ferrique hydratée dans les niveaux plus aérés que constituaient les termitières.

Dans les formations plus anciennes du Quaternaire d'âge Ougartien Q_{1b} (deuxième pluvial post-villafranchien) au Sud de Marhouma, près du Foum de Tamtert, nous avons trouvé dans un paléosol marécageux, surmonté par une formation de marne sableuse, lacustre, blanchâtre qui scelle l'ensemble, des termitières concrétionnées par des oxydes de fer (*fig.* 1 B). Dans le profil du paléosol le niveau des termitières est caractérisé par une teneur élevée en fer libre (dosé par la méthode Deb). Ici aussi, la densité de peuplement des Termites est forte, supérieure semble-t-il à celle observée en certains points privilégiés du Grand Erg occidental, où l'on trouve des édifices de Termites.

L'intérêt de ces précisions réside dans le fait qu'il devient possible d'expliquer la genèse de certaines concrétions ferrugineuses trouvées dans les formations quaternaires, et restées jusqu'ici énigmatiques, par la présence de termitières ultérieurement encroûtées.

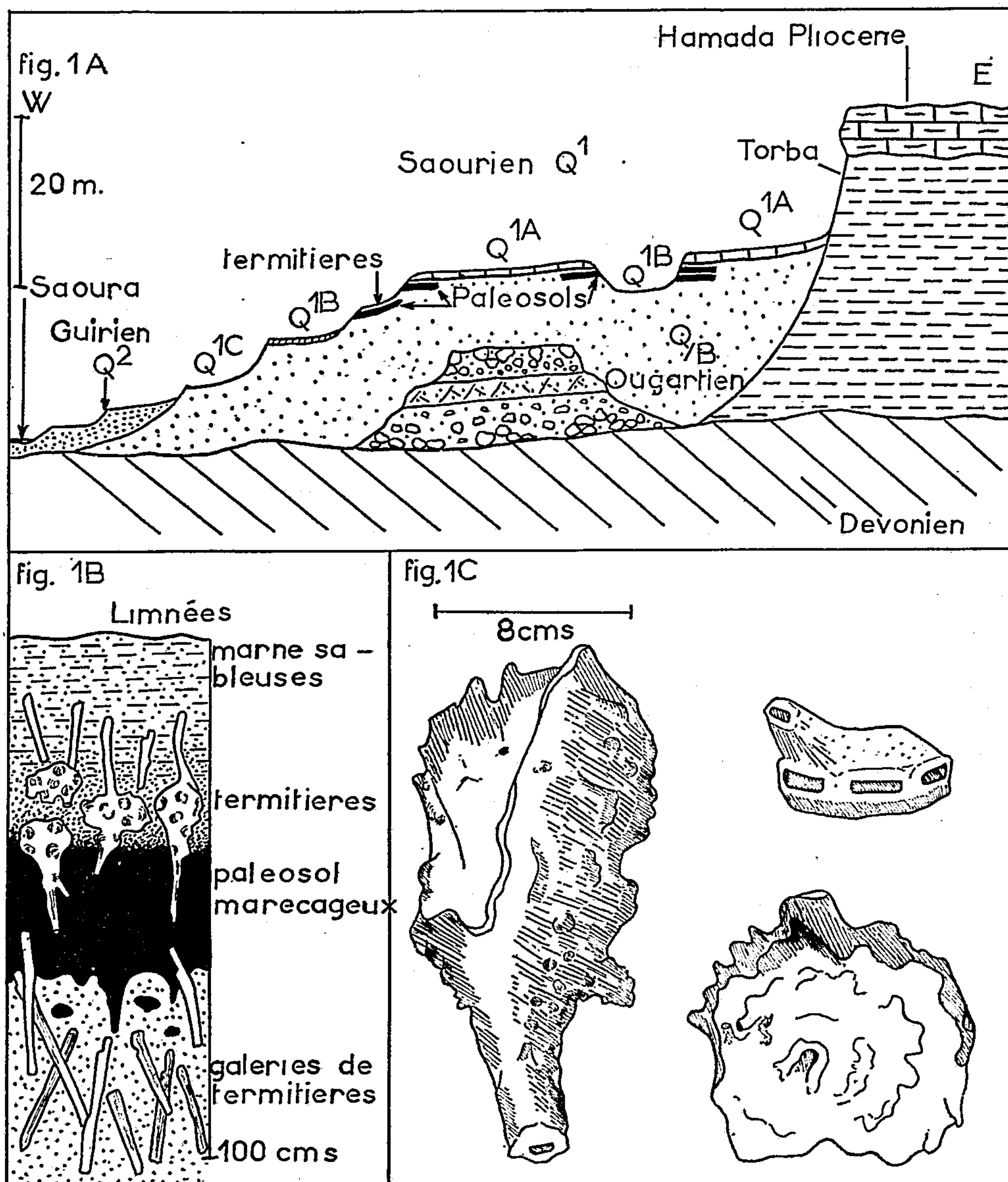


Fig. 1 A. — Coupe à travers les terrasses, de la Saoura, en aval de Béni-Abbès, montrant la position des paléosols et du niveau de termitières fossiles.

Fig. 1 B. — Paléosol marécageux contenant des termitières fossiles d'âge Ougartien Q_{1b} (deuxième pluvial post-villafranchien). L'ensemble est scellé par une marne sableuse grise ougartienne.

Fig. 1 C. — Aspects des termitières de *Psammotermes* concrétionnées par un oxyde de fer ferrique hydraté. On reconnaît deux ensembles de chambres et l'aspect des galeries, sur le dessin supérieur droit.

Bien plus, si parmi les encroûtements d'allure tufacée qui couronnent les formations quaternaires de la Saoura, il y en a qui portent manifestement la marque de la végétation (*Phragmites* le plus souvent), certains niveaux d'encroûtements alvéolaires sont l'œuvre des termites. Dans la terrasse Saourienne Q^1, sur la rive gauche, il existe des zones où deux types de termitières se superposent; de 30 à 60 cm, on trouve des ensembles de chambres de *Psammotermes* très concrétionnés par des oxydes de fer (les galeries supérieures sont silicifiées), surmontés par un encroûtement gréso-sableux de 30 cm d'épaisseur dû à la silicification secondaire d'un ensemble de termitières (peut-être des édifices de *Microtermes*). Du point de vue pédologique, la formation de ces niveaux, l'un ferrugineux situé à la base, l'autre siliceux situé au sommet, peut s'expliquer par des migrations *per ascensum* à partir d'une nappe phréatique, suivies de dépôts différentiels du fer et de la silice. Le fer précipite à la base de l'encroûtement par pénétration dans une zone aérée (les termitières étant à ce point de vue des zones préférentielles); la silice colloïdale précipite au-dessus par concentration.

Les Isoptères semblent donc avoir joué un certain rôle dans la modification physique (encroûtements, concrétions) et chimique (migration et précipitation du fer) des sols sahariens au cours des temps quaternaires.

La couleur ocre des concrétions ferrugineuses des termitières et des horizons B des paléosols couronnant Q^1 évoque des phases humides répétées, d'amplitude assez marquée pour que le sol en ait conservé les traces.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) H. ALIMEN, *Bulletin service de la carte géologique Algérie*, nouv. série, nº 15, 1957, *fig.* 10, p. 42.

Pour la nomenclature du Quaternaire de la région de Béni-Abbès, *voir* : H. ALIMEN, J. CHAVAILLON et G. CONRAD, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 5, 1959, p. 104.

(2) Détermination faite par le Professeur P.-P. Grassé.

P. TALTASSE, *Revue de Géomorphologie dynamique*, 8, nos 11-12, novembre-décembre 1957, p. 166-170.

(*Centre de Recherches Sahariennes, C. N. R. S. Béni-Abbès.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Aurores polaires et phénomènes crépusculaires observés en radiation 3 914 Å dans l'Antarctique.* Note (*) de M. **Gilbert Weill**, présentée par M. André Danjon.

Présentation de quelques résultats statistiques d'observations systématiques de la bande 3 914 de N_2^+ à l'aide d'un photomètre Baillet, à la Base Dumont d'Urville (Antarctique) pendant l'Année Géophysique Internationale.

A. *Position de la station.* — Au cours de l'Année Géophysique Internationale, des observations photométriques des aurores ont été réalisées à la Station Dumont d'Urville, en Terre Adélie (coordonnées géographiques 66° 40′ S, 140° 01′ E, coordonnées géomagnétiques 75,6 S et 230,8 E). Cette station est donc située nettement à l'intérieur de la zone aurorale.

Au cours de l'hiver austral 1957, plus de 40 nuits complètes sans nuage et sans lune ont permis l'étude statistique préliminaire présentée ici.

B. *Description de l'appareil.* — Nous disposions d'un photomètre réalisé par A. Baillet et non encore décrit. Un exemplaire du même type a été utilisé par D. Barbier ([1]).

Le champ optique de diamètre 5°, décrit l'almucantar de hauteur 10° en 6 mn.

La radiation 3 914 Å est isolée par un filtre interférentiel.

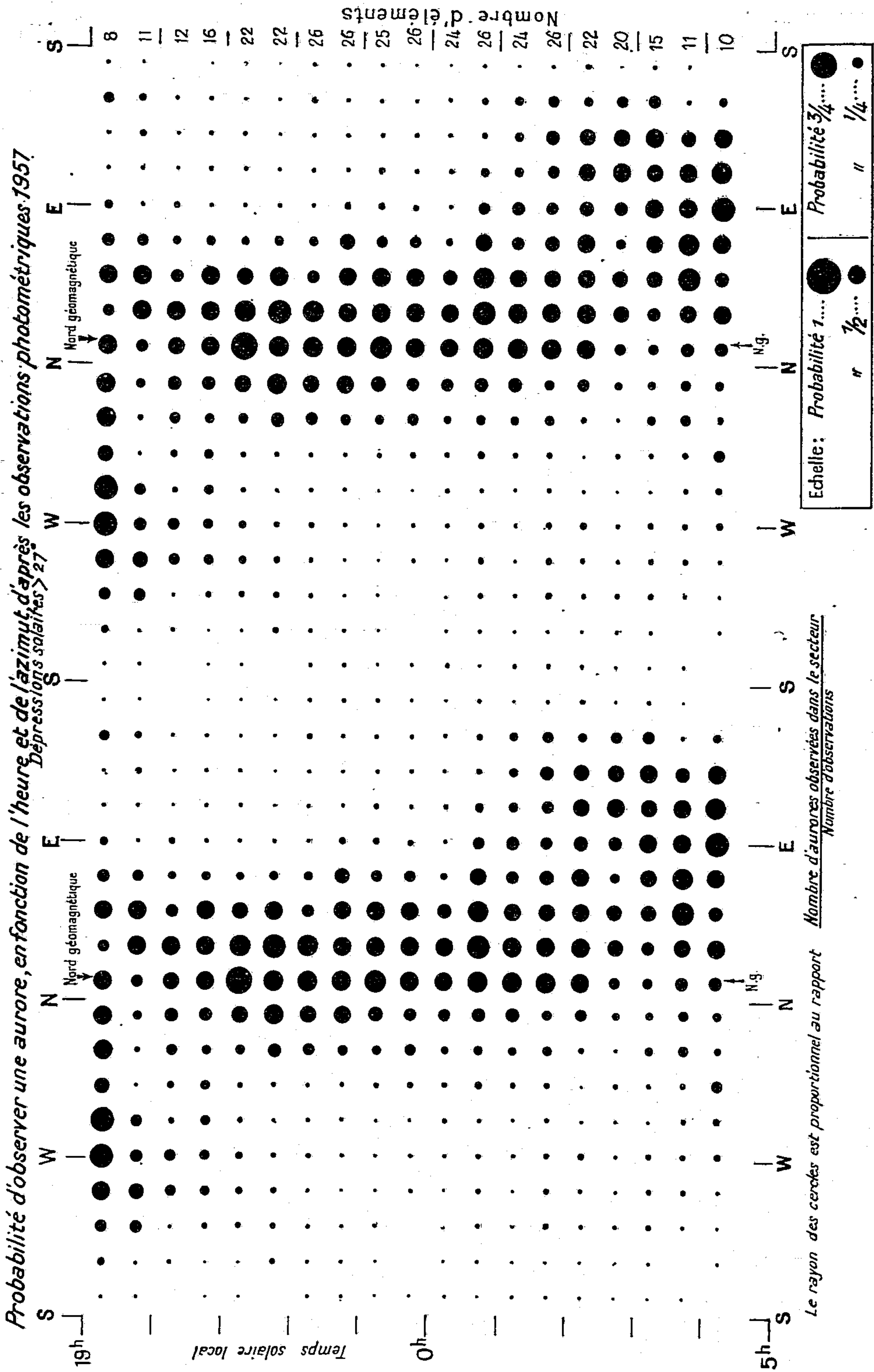
C. *Aspect des phénomènes enregistrés.* — Alors que le fond continu de lumière solaire diffusée devient faible par rapport au phénomène observé dès que la dépression du Soleil sous l'horizon dépasse 15°, une « bosse » crépusculaire assez régulière est visible, le soir, jusqu'à une dépression de 27° environ. Cette « bosse » réapparaît très tôt le matin (elle a été observée au milieu de l'hiver par une dépression de 40°).

Ces phénomènes ne sont pas souvent discernables à l'œil ou correspondent à des lueurs faibles difficilement identifiables. Quelquefois cependant le matin, un arc rayé peu intense est visible dans la direction indiquée par le photomètre. Cette aurore « du matin » par son aspect et son orientation est différente des aurores nocturnes.

Rappelons qu'aux latitudes moyennes ([2]), avec un appareil de sensibilité analogue, la radiation 3 914 Å n'est qu'exceptionnellement mesurable.

D. *Méthodes de dépouillement.* — Dans notre cas, le calcul correct des corrections de diffusion est impraticable, la géométrie des sources lumineuses étant inconnue. Nous avons donc dû nous limiter à des méthodes simplifiées de dépouillement.

Chaque nuit complète d'observation est réduite à deux graphiques représentant en fonction du temps, la direction des fortes intensités d'une part, le logarithme des intensités maximum et minimum de chaque rotation par rapport à l'étalon, d'autre part.


Probabilité d'observer une aurore, en fonction de l'heure et de l'azimut, d'après les observations photométriques 1957.
Dépressions solaires > 27°
Nord géomagnétique
N.g.
S
W
N
E
19h
0h
5h
Temps solaire local
Nombre d'éléments
Echelle : Probabilité 1....
Probabilité 3/4....
" 1/2....
" 1/4....
Le rayon des cercles est proportionnel au rapport Nombre d'aurores observées dans le secteur / Nombre d'observations

E. *Interprétation des dépouillements.* — La moyenne des graphiques azimut-temps est très dissymétrique, montrant qu'en plus des aurores observées dans la direction du Nord géomagnétique, des phénomènes apparaissent très fréquemment à l'Ouest le soir, à l'Est le matin.

La dissymétrie subsiste même si l'on élimine toutes les observations correspondant à une dépression solaire inférieure à 27° (*fig.*). A cette dépression, l'altitude minimum de la limite d'ombre dans le champ du photomètre, en admettant une hauteur de 25 km pour la couche écran, est de 325 km.

Après avoir cherché diverses interprétations de cette dissymétrie, nous avons été conduit à admettre que ces aurores type « du soir à l'Ouest » et « du matin à l'Est » étaient situées à une altitude supérieure à 350 km, éclairées par le Soleil et visibles par résonance optique ([3]). Avec les unités conventionnelles de la figure 1 (présence ou absence d'aurore pendant une demi-heure, dans un rectangle de ciel de 20° d'azimut et 5° d'élévation autour de 10°), 40 % des aurores observées seraient alors des aurores de haute altitude. Cette proportion élevée tient à la couleur du filtre et à la position de la station.

F. *Conclusions.* — Le renforcement de l'émission N_2^+ IN dans les aurores éclairées par le Soleil d'une part, l'apparition crépusculaire de cette émission, d'autre part, ont été observés et étudiés indépendamment ([4]), ([5]), ([6]). Les méthodes d'observation ont été spectrographiques; or, les longues poses spectrographiques ne permettent pas d'observer la structure des phénomènes, ni dans le temps, ni dans l'espace.

L'utilisation d'un photomètre nous a permis de montrer que aurores et crépuscules, observés de notre station en radiation 3 914 Å, étaient étroitement liés et souvent indiscernables. Ce phénomène mixte auroral crépusculaire implique la présence permanente d'ions N_2^+ dans la haute atmosphère polaire. La concentration de ces ions est grande par rapport à celle des moyennes latitudes. La géométrie de leur répartition est à l'étude et sera décrite ultérieurement.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) D. BARBIER, *Ann. Géophys.*, 14, n° 3, p. 334 à 354.
(2) D. BARBIER, Conversation privée.
(3) D. R. BATES, *Proc. Roy. Soc.*, A, 196, 1949.
(4) CARL STORMER, *The Polar Aurora*, Clarendon, 1956.
(5) V. M. SLIPHER, *Monthly Notices R. A. S.*, 93, 1943, p. 666.
(6) M. DUFAY, *Thèse*, Masson, Paris, 1953.
(7) M. H. REES, *J. of Atmospheric and terrestrial Physics*, 14, p. 338.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Boragacées. Développement du proembryon chez le* Pulmonaria officinalis *L.* Note de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

Comme les autres Anchusées dont l'embryogénie nous est connue, les Pulmonaires viennent se ranger dans la série A de la première période du système embryogénique de R. Souèges. La tribu, dont cinq représentants sur neuf ont été étudiés, doit être considérée comme ayant une entité systématique réelle.

Si les Boragacées constituent un groupe hétérogène, puisque les espèces dont l'embryogénie nous est connue se rapportent à l'une ou l'autre des trois séries A, B ou C de la première période de système embryogénique de R. Souèges [(1) et (2)]. Une tribu au moins posséderait une entité systématique bien établie, de valeur réelle, celle des Anchusées. Qu'il s'agisse des *Lycopsis* (3), des *Symphytum* (4), des *Anchusa* (5) ou des *Alkanna* (6), la tétrade, globuleuse, appartient à la catégorie A_1; la partie cotylée *sensu lato* provient des deux cellules supérieures de la tétrade et les processus de division qui président à l'édification de cette région sont identiques à ce qu'ils sont chez le *Senecio vulgaris* (1). C'est à un résultat encore semblable que nous ont mené des recherches, entreprises sur une autre Anchusée, le *Pulmonaria officinalis* L. Nous savons actuellement comment se développe l'embryon chez cinq des neuf genres qui constituent la tribu; on peut admettre, selon toute probabilité, que les représentants de ce groupe se rapportent tous à un même type embryonomique.

L'oospore, généralement pyriforme, se segmente transversalement (*fig.* 1). La cellule apicale se divise longitudinalement; dans la cellule basale, une paroi verticale plus ou moins oblique sépare deux blastomères de volumes inégaux : le plus petit est la cellule intermédiaire, *m*, de la tétrade et le plus grand, ou cellule *ci*, occupe le pôle inférieur du proembryon (*fig.* 2). Les quadrants sont obtenus par division longitudinale des deux cellules supérieures de la tétrade (*fig.* 5 à 9). Au niveau des éléments issus de *cb*, la première cloison est généralement verticale en *m* et transversale en *ci* (*fig.* 8 et 9). Les quadrants prennent des parois de division à direction anticline, séparant des éléments α et β : pas plus que chez les Composées, il ne se constitue d'octants véritables, disposés en deux étages (*fig.* 10 et 11). Il est malaisé de préciser ensuite comment se poursuivent les divisions au sein de ces cellules, mais il est certain qu'elles contribuent uniquement à la production de la partie cotylée *s. lato*. La cellule *m* donne une moitié latérale de l'hypocotyle et la cellule *n*, fille supérieure de *ci*, l'autre moitié.

En raison de l'obliquité de la première paroi séparant *m* et *ci* et de l'irrégularité des cloisonnements qui se produisent ensuite dans les deux segments, il est très difficile, sinon impossible de déterminer avec exactitude l'origine des diverses régions de la plante. Nous ne disposons ici que des stades proembryonnaires, mais nous savons, par l'étude d'autres Anchusées, que les renseignements fournis par les structures plus âgées n'ont pas permis, sauf chez l'*Alkanna lutea.* A. DC. (6), de définir l'origine

précise des initiales de l'écorce au sommet radiculaire, quand la première paroi est oblique en *cb*. Il est vraisemblable que c'est le groupe *n'* de cellules qui leur donne naissance.

La tribu des Anchusées est homogène, non seulement par l'appartenance de ses représentants à un même groupe embryogénique, mais encore par l'aspect globuleux, très caractéristique, que présentent toutes les formes proembryonnaires. Une certaine parenté existerait peut-être entre les Anchusées et les Lithospermées, autre tribu des Boragacées : par exemple chez le *Cerinthe minor* L. (7) et l'*Onosma nanum* DC. (8), la tétrade est

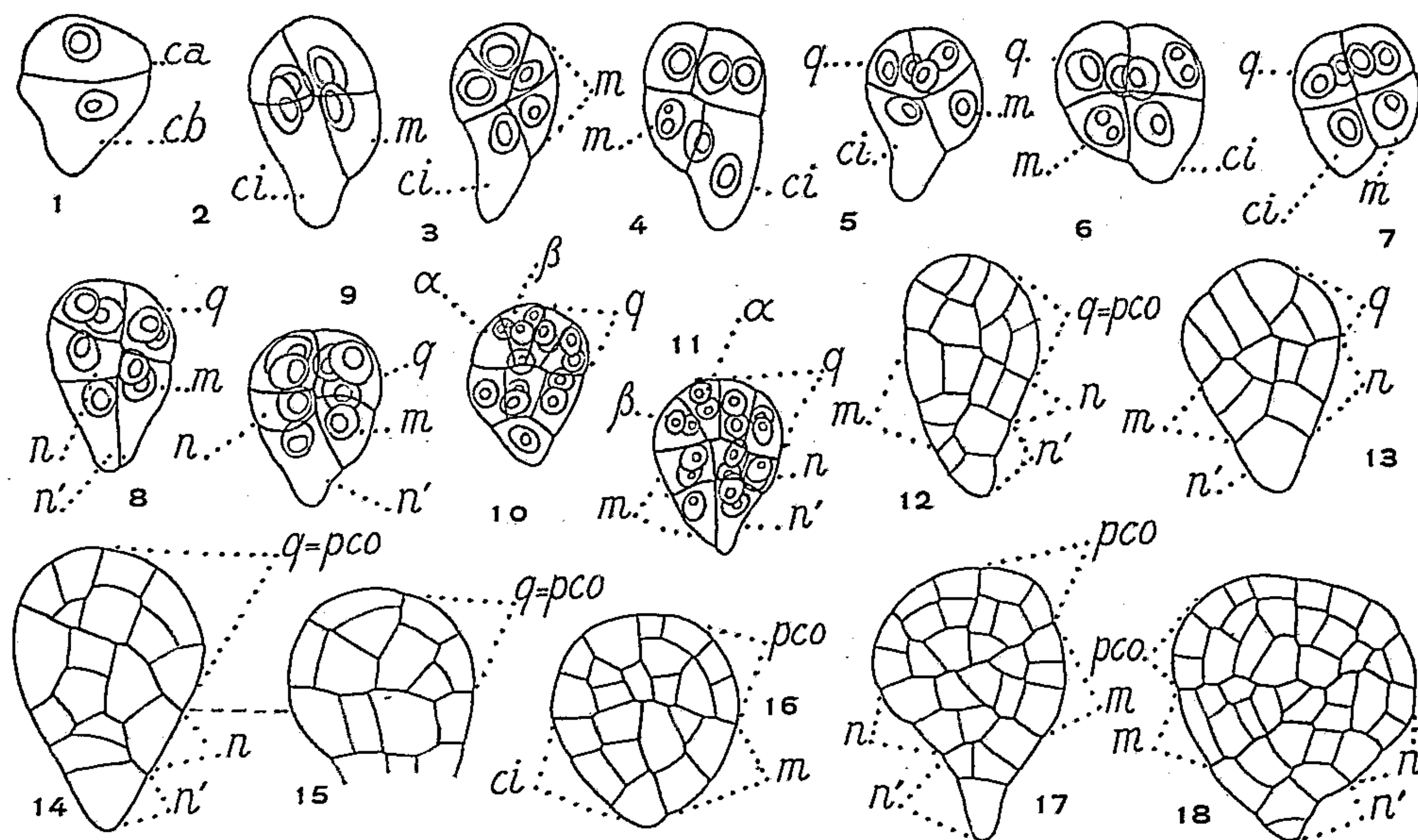


Fig. 1 à 18. — *Pulmonaria officinalis* L. — Les principaux termes du développement proembryonnaire. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules-filles de *cb* ou groupes cellulaires qui en dérivent; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci* et groupes cellulaires qui en dérivent; *q*, quadrants; α et β, cellules-filles des quadrants; *pco*, partie cotylée *s. lato*. En 14 et 15, deux coupes voisines d'un même proembryon (G × 370).

filamenteuse, de la catégorie B_2, mais, en définitive, les destinées de la cellule basale sont les mêmes que chez les Anchusées. Par contre, beaucoup d'autres Boragacées, dont certaines sont aussi des Lithospermées, ont une tétrade linéaire et appartiennent non plus au second, mais au troisième ou au cinquième mégarchétype (2).

On peut considérer les Boragacées comme issues de phylums différents dont les représentants auraient acquis, par convergence, des caractères morphologiques semblables. On peut admettre également que, à partir de plantes possédant la plupart des caractères morphologiques actuels des Boragacées, qui sont en définitive assez banaux, se soient dégagés un certain nombre de phylums, dont les représentants se diffé-

rencieraient actuellement plus entre eux par leurs caractères embryologiques que par la structure de leurs appareils végétatifs, de leurs inflorescences et de leurs fleurs.

(1) R. Souèges, *Embryogénie et classification* (3e fasc., partie spéciale : *Première période du système*, Hermann, Paris, 1948).
(2) R. Souèges et P. Crété, *Année biol.*, 28, 1952, p. 9.
(3) R. Souèges, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 640.
(4) R. Souèges, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 245.
(5) P. Crété, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1198.
(6) P. Crété, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1689.
(7) R. Souèges, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 200.
(8) R. Souèges, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2164.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de deux effecteurs auxiniques : le scatole et l'indole.* Note de MM. **Paul-Émile Pilet**, **Jacques Bonhôte** et **Marc Baillod**, présentée par M. Raoul Combes.

Le scatole se comporte, vis-à-vis des racines du *Lens*, tout à la fois comme une anti-auxine et comme une hémi-auxine, l'indole exclusivement comme une anti-auxine. Il est par conséquent préférable de considérer ces composés comme des *effecteurs auxiniques* capables d'entrer en antagonisme ou en synergisme avec l'acide β-indolyl-acétique (ABIA).

On a pris l'habitude d'appeler synergistes auxiniques des substances qui entraînaient un accroissement de l'effet des auxines, et antagonistes auxiniques celles qui, au contraire, le réduisaient ([1]).

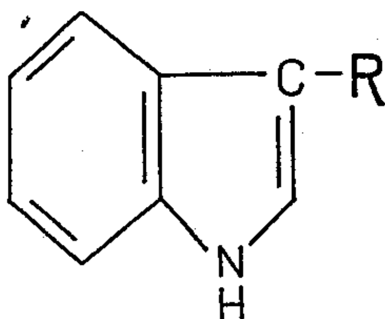


Fig. 1.
I. R = — CH_2—COOH : *ABIA.*
II. R = — CH_3 : *Scatole.*
III. R = — H : *Indole.*

On sait pourtant que certains composés, suivant l'organe végétal employé, la concentration utilisée et la durée du traitement, se comportent tantôt en synergistes, tantôt en antagonistes. Citons l'acide 2.3.5-triiodobenzoïque qui, à faible concentration, agit en synergisme avec l'ABIA et devient un antagoniste pour des doses plus fortes. Mentionnons encore l'acide 2.6-dichlorophénoxy-acétique qui se comporte comme une auxine lorsqu'on l'administre à des tiges de *Pisum* et comme un antagoniste sur des coléoptiles d'*Avena*. Retenons pour terminer le cas de l'acide diméthylbenzoïque qui est une auxine faible pour les coléoptiles d'*Avena* (test d'élongation), un synergiste pour ces mêmes coléoptiles (test de courbure) et un antagoniste pour les tiges de *Pisum*.

A toutes ces substances, nous proposons de donner le nom d'*effecteurs auxiniques* en insistant sur le fait que ces composés agissent en modifiant (par phénomène d'antagonisme ou de synergisme) l'*effet* des auxines.

Nous avons étudié le comportement de deux effecteurs voisins de l'ABIA (I), le scatole (II) et l'indole (III) qui, jusqu'à maintenant ([2]) étaient considérés, le scatole comme un inhibiteur et l'indole comme un faible activateur.

Nous avons utilisé, pour le dosage biologique, des racines du *Lens culinaris* Med., en adoptant la méthode suivante ([3]) :

Après 12 h d'imbibition (eau déionisée), les graines sont mises à germer

dans des boîtes de Petri. Au bout de 24 h, on sélectionne les plantules en ne conservant que celles dont les racines mesurent 3 mm ± 1. On les dépose sur du papier filtre humecté de 5 ml de solution active (pour 45 cm²) et on les conserve à l'obscurité et à 25° C. On mesure toutes les 24 h la longueur des racines (60 pour chaque lot) qu'on exprime en pour-cent :

$$\% = \frac{L_{TR} - L_{TE}}{L_{TE}} \cdot 10^2,$$

L_{TE}, longueur des racines non traitées ($\% > 0$: stimulation);
L_{TR}, longueur des racines traitées ($\% < 0$: inhibition).

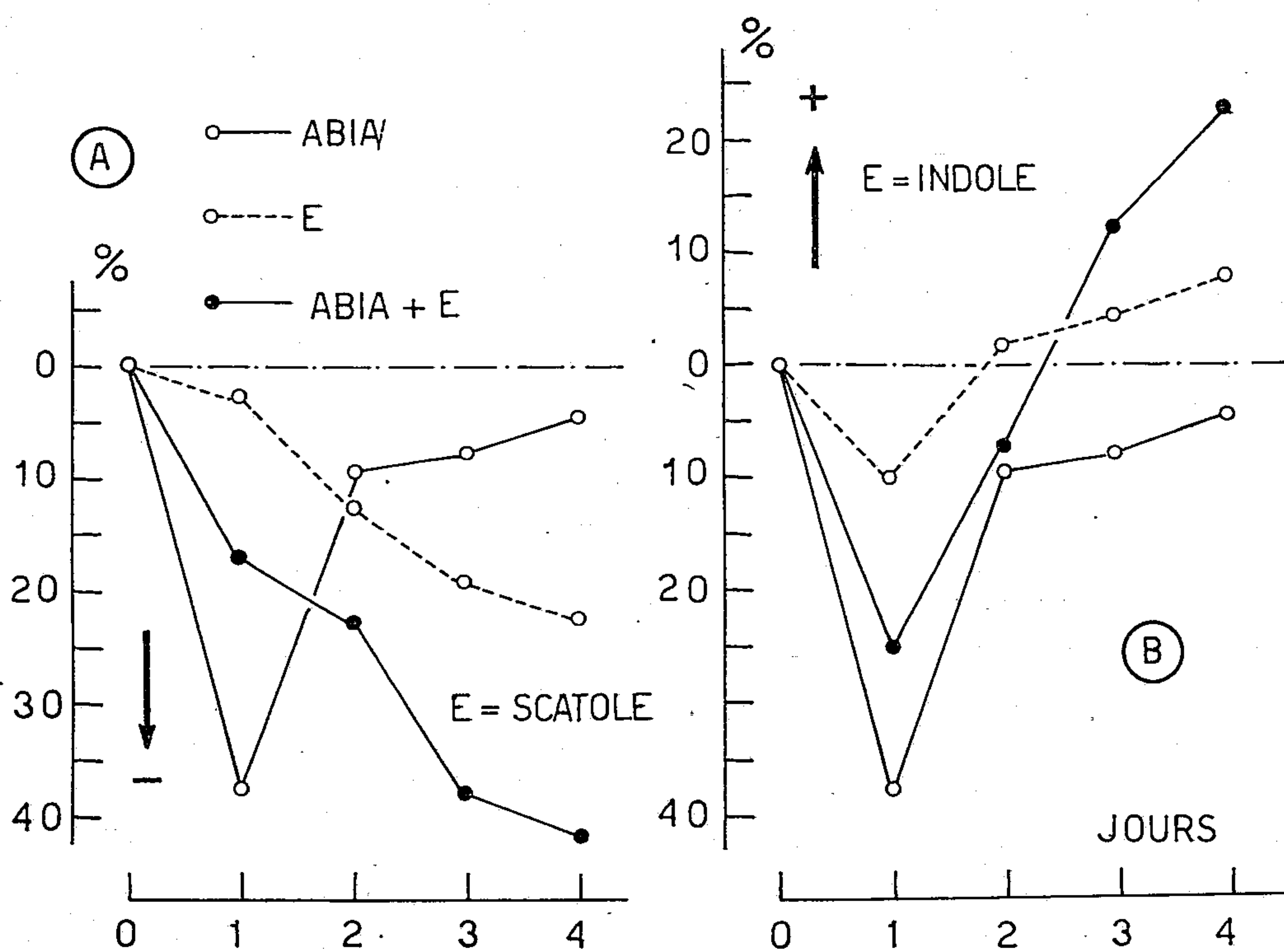


Fig. 2. — % d'allongement de racines du *Lens* traitées par de l'ABIA et par un effecteur auxinique : A, Effecteur (E) : scatole; B. Effecteur (E) : indole.

Nous rapporterons, dans cette Note préliminaire, le résultat d'essais réalisés avec des solutions d'ABIA, d'indole et de scatole à 1.10^{-5} M.

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1. L'ABIA seul a une action nettement inhibitrice (optimum d'efficacité après 24 h).

2. Le scatole seul est un inhibiteur de plus en plus actif.

3. L'indole seul est pratiquement inefficace (légère inhibition initiale et faible stimulation après 48 h).

4. Le mélange scatole + ABIA provoque une inhibition dont l'importance augmente avec le temps.

5. Le mélange indole + ABIA entraîne d'abord une inhibition, puis une stimulation appréciable.

Il est évident que le scatole entre en antagonisme avec l'ABIA au début du traitement puisqu'il réduit l'inhibition causée par l'ABIA seul; puis cet effecteur renforce cette inhibition, réagissant alors en synergisme avec l'ABIA. L'indole, par contre, est continuellement en antagonisme avec l'ABIA puisqu'il provoque une diminution de l'inhibition causée par l'ABIA; cet effet s'accentue avec le temps et l'on assiste finalement à une levée de cette inhibition. Le scatole, jouant tour à tour le rôle d'antagoniste et de synergiste serait tout à la fois une anti-auxine (4) et une hémi-auxine (6) étant donné sa structure chimique très voisine de celle de l'ABIA. L'indole peut être considéré exclusivement comme une anti-auxine.

(1) H. B. Tukey, F. W. Went, R. M. Muir et J. Van Overbeek, *Plant physiology*, 29, 1954, p. 307.

(2) K. V. Thimann, *Plant physiol.*, 33, 1958, p. 311.

(3) P. E. Pilet, *Mém. Soc. Vaud. Sc. Nat.*, 10, 1951, p. 137; *Rev. Gén. Bot.*, 65, 1958, p. 605.

(4) P. Larsen, *Plant Physiol.*, 30, 1955, p. 190.

(5) F. W. Went, *Bull. of the Torrey Bot. Club*, 66, 1939, p. 391.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques propriétés physiologiques des formes diploïde et tétraploïde de* Raphanus sativus *L.* Note de M. **Mohamed Nadir**, présentée par M. Raoul Combes.

Les deux formes se distinguent assez peu en ce qui concerne les propriétés décarboxylantes dues aux composés thiols; on observe néanmoins que les bourgeons des radis diploïdes sont nettement plus actifs. Les radis 2N et 4N ne renferment ni acylamidases, ni uréidases. L'arginase atteint un maximum chez les Radis tétraploïdes.

On sait que *Raphanus sativus* L. var. *major* existe sous les formes diploïde et tétraploïde, cette dernière étant obtenue par traitement à la colchicine.

En 1948, F. Schwanitz ([1]), dans un travail conçu dans un but pratique, en vue de l'amélioration, si possible, du rendement en graines, a apporté des données intéressantes concernant les propriétés des deux formes. L'appareil végétatif est plus important pour le Radis 4 N, mais l'appareil reproducteur est plus réduit et les graines, en particulier, sont moins nombreuses; les stomates sont plus grands et les espaces intercellulaires plus petits et la nutrition et l'assimilation sont nettement ralenties dans le radis tétraploïde. Enfin, les feuilles de la forme diploïde, bien que d'un vert plus intense, ne révèlent pas à l'analyse, en ce qui concerne les pigments, de différences qualitatives ou quantitatives par rapport au Radis 2N.

Le comportement physiologique différent, signalé par Schwanitz, m'a incité à étudier les deux formes aux premiers stades de développement. Le but poursuivi était de savoir si la différence dans le stock chromosomique avait :

— Un retentissement sur les propriétés décarboxylantes des composés thiols; ces composés sont, en effet, connus pour intervenir dans les phénomènes de croissance ([2]), ([3]) phénomènes que Schwanitz a montré être perturbés pour la forme tétraploïde;

— une influence sur les possibilités enzymatiques des deux formes. Je me suis borné, ici, à l'étude de quelques enzymes du métabolisme azoté : uréidases, amidases et arginase,

Les cultures ont été effectuées : soit à l'étuve humide (humidité 70 à 80 %) à la température de $25 \pm 1^{\circ}$ et pour un éclairement voisin de 1 100 lx avec la vermiculite comme support, soit au jardin dans des terrines garnies de terreau dans le but d'obtenir des plantes tubérisées. Les stades ci-après furent généralement retenus : graines initiales, graines après 24 h d'imbibition, germinations de 3 et 5 jours, plantes tubérisées après 19 jours de culture sur terreau.

Toutes les déterminations ont été faites sur le matériel séché dans le vide à la température ordinaire, préalablement délipidé à froid avec l'éther de pétrole, si nécessaire, puis réduit en poudre fine.

Composés thiols. — L'étude de l'activité décarboxylante des composés

thiols [2], [3], dont les résultats sont résumés dans le tableau I, fait apparaître que les graines sont pauvres en groupes SH. L'imbibition n'apporte pas de modification dans le contingent des thiols et ceci est vrai quelle que soit la constitution chromosomique des radis.

TABLEAU I.

Stades.	Matériel étudié.	Valeurs mésoxaliques. Radis 2 N.	Radis 4 N.
1.	Graines sèches	4,7	4,4
2.	Graines après 24 h d'imbibition	4,7	4,9
3.	Germinations de 3 jours	11,3	15,4
4.	Germinations de 5 jours :		
	Entiers	11,0	15,0
	Hypocotyles + Racines	6,2	7,4
	Cotylédons	12,7	15,8
5.	Germinations de 19 jours :		
	Hypocotyles + Racines	5,1	5,4
	Cotylédons	12,2	12,2
	Deux premières feuilles	16,7	12,7
	Bourgeons	15,4	7,3

La germination déclenche une exaltation des propriétés décarboxylantes en même temps qu'on assiste à un remaniement protéique marqué. L'examen des organes séparés montre une nette localisation des composés thiols dans les cotylédons; l'activité mésoxalique la plus élevée est ici en faveur du Radis tétraploïde.

Après 19 jours, la racine se tubérise sans que sa valeur mésoxalique soit très modifiée. Au moment de la tubérisation, l'enrichissement en composés thiols est plus marqué pour le Radis diploïde que pour le Radis tétraploïde dont les premières feuilles et plus spécialement le bourgeon, présentent une valeur mésoxalique très inférieure à celle des organes homologues de *Raphanus* 2 N. On serait tenté de penser que cette différence est une conséquence de la constitution chromosomique. Mais, d'après Schwanitz [4], on sait que les plantes polyploïdes ont une croissance plus lente. Il ne semble donc pas téméraire de suggérer, les SH étant liés à toute activité métabolique intense, que les différences des valeurs mésoxaliques des bourgeons sont dues vraisemblablement à un rythme de croissance distinct.

Enzymes du métabolisme azoté. — Les acylamidases (uréase, asparaginase, glutaminase), les uréidases glyoxyliques (allantoïnase et allantoïcase) ne semblent pas intervenir dans les processus du métabolisme azoté des radis 2 N et 4 N. La plante, quel que soit son stade de développement, ne renferme jamais ces enzymes. Pour les uréidases, mes résultats complètent et confirment ceux déjà obtenus par A. Brunel et R. Échevin [5].

Les essais concernant l'arginase se sont avérés différents. J'ai retenu dix stades pour cette étude : graines sèches, graines après 12 et 24 h d'imbi-

bition, germinations de 12 et 24 h, de 2, 3, 4, 5 et 6 jours. Les résultats sont réunis dans le tableau II.

TABLEAU II.

Valeurs arginasiques des graines ou des germinations.

Stades.......	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Radis 2 N...	0	0	0	Traces	26	28	33	28	Traces	Traces
Radis 4 N...	0	Traces	Traces	»	27	37	44	43	19	»

Aucune activité arginasique n'est décelable dans la graine. Elle apparaît après 12 h d'imbibition pour la forme 4 N et seulement après les premières heures de germination pour la forme 2 N. Puis l'activité croît, passe par un maximum pour les plantules âgées de 3 jours; elle est nettement plus élevée pour le Radis 4 N. L'activité diminue ensuite mais beaucoup plus rapidement pour le Radis 2 N. Ici apparaît donc une distinction intéressante entre les formes diploïde et tétraploïde. Le fait que l'arginase ne se décèle qu'aux premiers stades du développement indique que l'enzyme doit intervenir dans l'utilisation de l'arginine provenant de la protéolyse qui accompagne toujours la mobilisation des réserves azotées. La localisation exclusive du catalyseur dans les cotylédons confirme cette façon de voir.

(1) *Der Züchter*, 19, 1948, p. 70; 1949, p. 221, 344; 1951, p. 30.
(2) G. BRUNEL-CAPELLE, *Thèse Doct. Sc. nat.*, Paris, 1955.
(3) M. GOAS, *Thèse Doct. Sc. nat.*, Toulouse, 1959.
(4) *Der Züchter*, 21, 1951, p. 65.
(5) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1043.

(Laboratoire de Physiologie végétale de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude sur l'activité uricolytique de quelques Angiospermes. Évolution au cours des premiers stades de croissance de* Nicotiana tabacum *L., var. Paraguay.* Note de M. **Pierre Gayrel**, présentée par M. Raoul Combes.

L'activité de l'uricase, très faible dans la graine, demeure minime pendant la germination; elle s'accroît ensuite progressivement et fortement au cours de la croissance de la plantule. Ceci paraît indiquer que cette enzyme interviendrait, soit pour une mobilisation de réserves azotées de seconde urgence, soit pour la reprise d'un produit élaboré au cours d'une phase de métabolisme très actif.

Malgré l'intérêt biologique de l'uricase, dont le champ d'action se trouve sur la voie du métabolisme des composés puriques, cette enzyme n'a fait l'objet, chez les végétaux, que d'un nombre assez restreint de travaux : si sa présence et sa répartition chez les Champignons Basidiomycètes ont été le sujet d'un travail d'ensemble ([1]), nos connaissances en ce domaine demeurent très fragmentaires en ce qui concerne les Angiospermes ([1]), ([2]). Les essais rapportés ici ont eu pour but d'étudier chez une Solanacée, *Nicotiana tabacum* L., var. Paraguay, l'évolution de l'activité uricolytique en fonction de la durée de culture.

Les cultures ont été effectuées à une température de 27° sur sable imbibé de 25 % en poids de solution de Knop diluée au 1/10e. Elles sont soumises à un éclairement d'environ 1100 lx pendant 16 h sur 24. Les graines en germination ou les plantules, lavées abondamment à l'eau distillée pour éliminer le sable, sont desséchées sous pression réduite en présence d'un grand excès de chlorure de calcium anhydre, puis broyées, délipidées à l'éther de pétrole (É $<$ 50°) et enfin séchées à nouveau 24 h sous pression réduite.

L'activité enzymatique de ce matériel végétal sec délipidé est déterminée par spectrophotométrie différentielle d'après le principe indiqué par Kalckar ([4]). En raison de la faible activité de l'uricase des végétaux, l'incubation est prolongée pendant 2 h à 38°; les lectures spectrophotométriques sont effectuées à 292,5 mµ.

Le tableau ci-après rassemble les résultats obtenus.

Ainsi, les graines sèches ou imbibées (1 et 2 jours) ne présentent qu'une activité minime. Après 3 jours de culture, le tégument fendu laisse pointer une radicule dont la longueur varie de 0,5 à 2 mm; dès lors, les propriétés uricasiques croissent régulièrement.

Au stade suivant (4 jours), la tigelle et les cotylédons commencent à se déployer et les pigments à apparaître : l'éther de pétrole de délipidation, jusque-là incolore, présente, dès ce moment, une nette coloration jaune. Au 6e jour, les cotylédons bien déployés sont d'un beau vert. Pour les trois derniers stades étudiés, où l'activité enzymatique se maintient à un niveau relativement élevé, la plupart des plantules présentent une ou deux feuilles.

Il est remarquable que l'accroissement de l'activité ne débute qu'avec un retard sensible par rapport à la mobilisation des réserves azotées, telle qu'elle est traduite par l'augmentation du taux d'azote soluble. Il est de même postérieur au déclenchement des divisions cellulaires, puisqu'il n'est guère sensible qu'après 3 jours de culture, alors que la radicule a déjà déchiré le tégument.

Durée de culture (en jours).	Azote soluble % de matériel végétal sec délipidé.	Activité uricolytique. mg d'acide urique détruit rapporté à 1 g de matériel végétal sec délipidé.	Activité uricolytique. µmol d'acide urique détruit rapporté à 1 mg d'azote protéique.
0	0,50	#0,5	#0,05
1	0,68	$\geqq$0,5	$\geqq$0,05
2	0,90	$\geqq$0,5	#0,05
3	1,24	1,0	0,1
4	1,47	1,35	0,2
6	1,38	2,3	0,3
8	1,38	3,3	0,4
11	1,20	4,9	0,6
15	1,04	7,2	1,0
20	0,85	5,7	1,25
24	0,82	5,9	1,15

L'uricase n'aurait donc qu'un rôle minime dans la mobilisation primaire des réserves azotées au cours de la germination. Le pouvoir uricasique fortement accru des jeunes plantules paraît indiquer que cette enzyme intervient, soit pour une mobilisation de réserves azotées de seconde urgence (mobilisation nécessitée par l'épuisement normal des premières réserves ou provoquée par un approvisionnement extérieur insuffisant), soit pour la reprise d'un produit élaboré au cours d'une période de métabolisme particulièrement actif.

(1) A. Brunel, *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Paris, 1936.
(2) A. Nemec, *Biochem. Z.*, 112, 1920, p. 286.
(3) R. Fosse, A. Brunel, P. de Graeve, P.-E. Thomas et J. Sarazin, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 1153.
(4) H. M. Kalckar, *J. biol. Chem.*, 167, 1947, p. 472.

(Laboratoire de Physiologie végétale de la Faculté des Sciences et Laboratoire de Pharmacie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.)

ENTOMOLOGIE. — *Sur l'écologie et le cycle évolutif des* Choleva angustata *Fab. et* fagniezi *Jean.* (*Coléoptères Catopides*). Note (*) de Mme **Sylvie Deleurance**, présentée par M. Pierre-Paul Grassé.

On possède de nombreuses observations sur la présence de ces *Choleva* dans les grottes. A certaines périodes de l'année, on les trouve dans les entrées, sur les parois des vestibules, et même dans les régions profondes.

On a pensé que cette troglophilie saisonnière n'était pas accidentelle, mais devait être liée au cycle biologique.

Jeannel (1926) les a rencontrées en hiver, parfois en nombre considérable errant sur le sol et sous les pierres, dans les grottes. Il a observé au mois de janvier à Sainte-Hélène (Ariège), que les individus « prenaient leur vol vers l'extérieur ». Au contraire, il constate qu'en été, on trouve les imago en logette sur les parois des couloirs d'entrée (grotte de Moulis). De ses observations, il conclut que ces Silphides viennent effectuer leur nymphose dans les grottes. Selon lui, le cycle biologique serait le suivant : comme les larves des *Catops*, celles de *Choleva angustata* et *fagniezi* vivent dans le domaine épigé (terriers de Taupe ou Lapin). Au terme de leur développement, elles gagnent les entrées de grottes (printemps), construisent des logettes et s'y transforment en nymphes. Les imago apparaissent en été, mais restent dans la logette nymphale jusqu'à l'arrière-saison. A ce moment, ils sortent, quittent la grotte et vont coloniser les terriers, où les œufs seront pondus.

Des observations nous ont amenée à douter de cette interprétation. Non seulement, comme l'avait signalé Jeannel, on ne trouve pas d'exuvies larvaire ou nymphale dans les logettes, mais encore nous n'avons jamais rencontré de larve ou de nymphe dans les grottes.

Il convenait donc d'élucider ces faits contradictoires par le moyen d'un élevage au laboratoire.

Au début de novembre 1957 nous avons récolté, dans la grotte de Moulis (salle des Mineurs et couloir d'entrée naturelle) un lot échantillon de 12 imago (4 mâles et 8 femelles). Deux femelles furent immédiatement disséquées pour un contrôle; elles ne possédaient aucun œuf dans le vagin, mais leurs ovaires étaient bien développés. Les 10 autres sujets furent mis en élevage à 10° C au Laboratoire d'Évolution. On observa rapidement la mort des quatre mâles et de trois femelles. Les individus restant commencèrent à pondre à la fin de novembre et continuèrent jusqu'à leur mort. Cette période reproductrice a varié de 1 à 6 mois. Les premières larves apparurent à la fin de décembre, les dernières à la fin de juin. Elles furent élevées à 10 et à 16° C. La larve passe par trois stades.

A 10° C son développement a demandé 55 jours en moyenne. Pendant les deux premiers stades, d'égale durée (10 à 12 jours), la larve s'alimente abondamment. Au cours du troisième, elle ne se nourrit que dans les 10 à 15 premiers jours. Elle jeûne ensuite pendant une dizaine de jours, puis construit une logette en terre où la nymphose a lieu, en moyenne 10 jours après. Le stade nymphal dure une vingtaine de jours. Sa métamorphose achevée l'imago quitte *aussitôt* sa logette.

A 16° C, le cycle évolutif est plus bref (30 à 35 jours). La durée moyenne des stades se réduit ainsi : 1er stade, 4 jours; 2e, 4 jours; 3e, 23 jours, dont 18 de vie libre (10 de jeûne) et 5 de claustration. La nymphose demande 15 jours.

Dans nos élevages, les premières nymphes apparurent en février, les dernières à la fin de juillet; corrélativement les premiers imago sortirent à la mi-mars et les derniers en août.

Durant les jours qui suivirent leur sortie, les imago s'alimentèrent copieusement; cette phase a duré de 20 à 25 jours à 10° C, de 15 à 20 à 16° C. Puis les sujets *construisirent des logettes* analogues à celles de la nymphose où ils s'enfermèrent. Certains individus, vraisemblablement par déficience physiologique, n'ont pas construit de logette : la plupart moururent, mais d'autres ont survécu.

Jusqu'à leur sortie qui s'effectue par poussées massives de l'arrière-saison à l'hiver, les imago *sont restés ainsi cloîtrés*. Signalons toutefois qu'un petit nombre de sujets, à des moments divers, quittent leur logette et vagabondent. Ces sorties, brèves et rares au début, sont relativement plus longues et plus fréquentes avec l'avancement de la saison; elles ne s'accompagnent de nutrition qu'à l'approche de la reprise de la vie libre définitive. Quand l'Insecte réintègre ainsi une logette (pas nécessairement la sienne; dans nos élevages, ce peut même être une logette nymphale) il la referme. Le résultat de ce travail, parfois très visible, suggère à tort, l'existence d'un opercule (Jeannel).

Au terme de cette période de claustration, les imagore trouvèrent une activité normale. Les mâles fécondèrent les femelles, puis moururent assez rapidement. Ces dernières eurent une existence plus longue, essentiellement consacrée à la ponte.

L'examen des femelles disséquées durant leur phase d'inactivité a montré que leurs ovaires ne présentent pas de développement appréciable. Il semble donc qu'après sa métamorphose l'imago subisse une diapause.

A la lumière des résultats obtenus au laboratoire, les observations recueillies dans la nature permettraient d'établir ainsi l'écologie des *Choleva angustata* et *fagniezi*.

Dès le début de l'automne et jusqu'à la fin du printemps, les femelles pondent dans le domaine épigé, puis meurent. L'évolution de la larve et sa métamorphose se passent *entièrement* dans ce milieu. Après leur éclosion, les imago gagnent les grottes où, enfermés dans une logette,

ils subissent leur diapause. A la fin de l'été, ils reprennent leur vie active et acquièrent leur maturité sexuelle. Ils font alors retour au domaine épigé et un nouveau cycle écologique recommence.

Il convient de vérifier cette interprétation sur le terrain. On notera qu'elle est en accord avec l'ensemble des faits connus jusqu'à ce jour. Elle a, en outre, l'avantage de rendre compte de certaines particularités :

a. l'absence de larves, très voraces et actives, dans les grottes. Du point de vue alimentaire le domaine épigé est beaucoup le plus riche;

b. l'absence de nymphe et d'exuvies larvaires ou nymphales dans les logettes rencontrées dans les cavernes;

c. la rareté des captures d'imago hors des grottes où, au contraire, ils pullulent à certaines périodes. Ces faits seraient liés aux *conditions de leur diapause* et non, comme le pensait Jeannel, aux exigences de la métamorphose.

Quoi qu'il en soit, de la biologie des *Choleva angustata* et *fagniezi* il convient de retenir ici trois faits remarquables : la migration des imago vers les grottes, la construction par ceux-ci *d'une logette de diapause* et, enfin, le déroulement pendant la mauvaise saison de la période de ponte, dont la durée est exceptionnelle.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105 boulevard Raspail, Paris).

ENTOMOLOGIE. — *Relations entre la pression osmotique et le rôle de la plante-hôte à l'égard des* Coléoptères Scolytidæ. Note (*) de M. **Constantin Chararas**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

De l'ensemble de nos recherches sur les *Scolytidæ*, il ressort que, si certains Insectes peuvent s'installer en hôtes primaires sur des arbres en parfaite santé apparente, la plupart des espèces ne s'attaquent qu'aux arbres visiblement en déséquilibre physiologique.

C'est ce qui permet de localiser les *Scolytidæ* dans certains biotopes qui leur sont particulièrement favorables, et qui constituent alors un moyen de lutte bien connu des forestiers sous le nom d'arbres-pièges. Mais il ne s'agit là que d'une connaissance toute empirique, la physiologie de ces arbres n'ayant fait jusqu'ici l'objet d'aucune analyse scientifique. Pour cette raison, il nous paraît intéressant de donner à leur sujet les précisions suivantes.

Les arbres réceptifs, ou arbres-pièges, peuvent être des arbres érigés, préparés dès la fin de l'automne en pratiquant au niveau de l'aubier une annélation circulaire profonde d'environ 4 cm, qui réduit considérablement la montée de la sève. L'apport d'eau devient alors insuffisant et la concentration du liquide cellulaire augmente, d'où une élévation de la pression osmotique au niveau des aiguilles dont la fanaison trahit à l'extérieur le déséquilibre physiologique. Les aiguilles ainsi lésées n'assurant plus leur fonction d'assimilation, l'arbre se voit privé des substances nutritives indispensables, ce qui détermine une baisse rapide de la pression osmotique de l'écorce et, par voie de conséquence directe, une attaque massive des *Scolytidæ*.

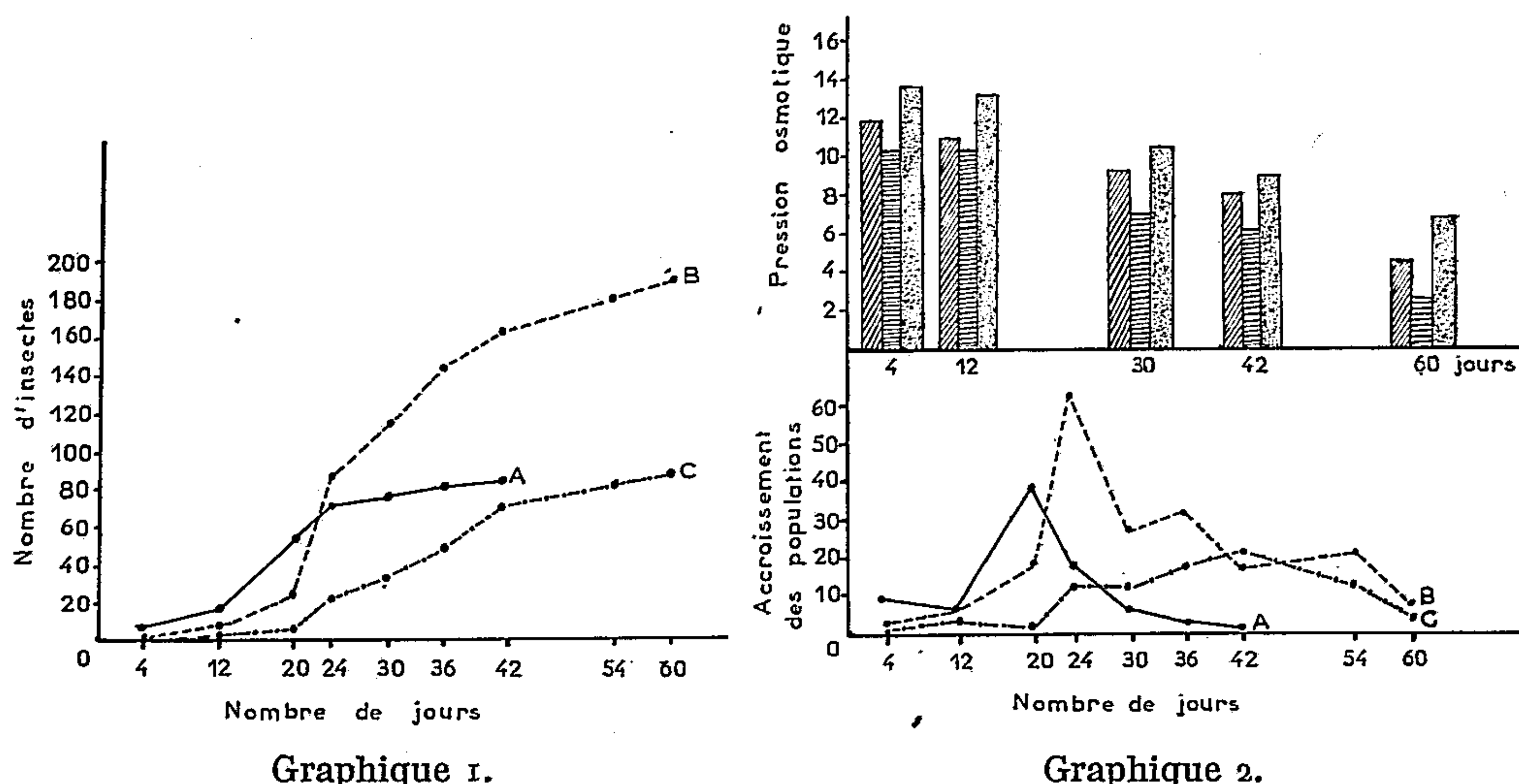
Mais les arbres réceptifs peuvent être également des arbres fraîchement abattus dont le rôle varie sensiblement selon qu'ils sont ou non ébranchés.

Lorsqu'ils restent non ébranchés en plein soleil, l'assimilation se poursuit un certain temps ce qui provoque une augmentation de la pression osmotique corticale par suite du dessèchement des troncs au soleil; dans ces conditions, de tels arbres ne sont jamais propres à la ponte avant que la fanaison des aiguilles et l'insuffisance des apports nutritifs ne déterminent finalement un affaiblissement critique marqué par la chute de la pression osmotique. Pour augmenter la réceptivité, il faut donc éviter les arbres abattus directement exposés au soleil, dont l'action desséchante entraîne une élévation importante de la pression osmotique de l'écorce et prive l'arbre de sa sève, élément capital pour l'installation des *Scolytidæ*.

Il est indispensable, en effet, qu'un arbre-piège ait conservé au moment de l'essaimage, toutes les propriétés caractéristiques des sujets sains, en particulier une pression osmotique voisine de la normale; sinon, il n'exerce plus aucune attractivité à l'égard des Insectes hôtes primaires, mais devient

la proie des Insectes secondaires (*Dryocœtes, Hylurgops*) dont l'installation implique une pression osmotique très basse, inférieure d'environ 3 atm à l'optimum exigé par les *Scolytidæ* primaires.

Au contraire, en supprimant brusquement toute assimilation, l'ébranchage des arbres-pièges détermine rapidement une baisse de pression osmotique suffisante pour les rendre beaucoup plus attractifs que les arbres non ébranchés.



Graphique 1. Graphique 2.

A cet égard, quelques nombres suffisent pour donner une première idée des variations enregistrées dans les deux cas.

Caractéristiques de l'arbre.	Pression osmotique de l'écorce (atm) le 3 avril.	le 4 juin.	Nombre d'insectes sur 4,5 m².
Pinus sylvestris non ébranché........	12,5	10,4	104
Pinus sylvestris ébranché............	12,1	2,4	1 020

Ces indications générales sur la réceptivité de *Pinus sylvestris* sont complétées, à l'égard de *Blastophagus piniperda* L., par des expériences détaillées dont les résultats sont condensés dans les deux graphiques suivants.

Les trois courbes du graphique 1 représentent l'évolution avec le temps du nombre des Insectes installés respectivement sur les arbres ébranchés au soleil (A), ébranchés à l'ombre (B) et non ébranchés au soleil (C).

Pour compléter ces valeurs d'ensemble, le graphique 2 précise dans les trois mêmes cas (identifiés par les trois mêmes lettres) les variations de l'accroissement des populations dans le temps, en indiquant autant que possible les valeurs de la pression osmotique aux mêmes époques (en hachures obliques pour les arbres ébranchés au soleil, en hachures horizontales pour les arbres ébranchés à l'ombre et en pointillés pour les arbres non ébranchés au soleil).

On voit ainsi que la réceptivité des arbres exposés au soleil atteint son maximum en 20 jours pour tomber ensuite très rapidement s'ils sont

ébranchés, tandis que dans les arbres non ébranchés l'attractivité ne se manifeste pas avant le 24e jour pour augmenter régulièrement jusqu'au 42e jour. Enfin, les arbres ébranchés protégés du soleil se caractérisent non pas tant par leur maximum (24e jour) que par l'allongement de la période de réceptivité, qui demeure importante jusqu'au 54e jour.

Il apparaît en définitive que pour obtenir une efficacité maximale, il faut choisir des arbres non encore attaqués mais présentant déjà un certain déséquilibre physiologique, les abattre, les ébrancher et les disposer à l'abri de l'ensoleillement direct. Si l'on prend soin de les préparer en tenant compte des exigences biologiques propres aux différentes espèces, de façon à ce qu'ils conservent leurs propriétés au moment de l'essaimage, les arbres-pièges constituent actuellement un procédé de lutte des plus efficaces. Sur la base de nos expériences, nous estimons en effet qu'à la seule condition de respecter ces quelques règles, les arbres-pièges doivent attirer jusqu'à 85 % des populations de *Scolytidæ*.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(Laboratoire de Zoologie, Institut National Agronomique.)

ENTOMOLOGIE. — *Biologie de la larve d'*Enoicyla pusilla *Burmeister* (*Trichoptère Limnophilidæ*). Note (*) de M[lle] **Simone Kelner-Pillault**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La larve d'*Enoicyla pusilla* Burm. est la seule larve de Trichoptère qui vive loin de l'eau. Souvent récoltée en petit nombre sur les mousses, particulièrement en France, par Bourgogne et par Dorier ([1]), elle n'a été trouvée en abondance que deux fois, en Belgique par Dufrane [cité par Lestage ([2])] et dans le Schleswig-Holstein par Rathjen ([3]) qui a publié en 1939 le compte-rendu détaillé d'une étude expérimentale de cette espèce. Ce travail de laboratoire méritait un complément d'observations dans les conditions naturelles.

L'abondance de ce Trichoptère dans la châtaigneraie de Meyral (Dordogne) constatée pour la première fois en septembre 1958 ([4]) a été confirmée dès le 10 avril 1959. A cette date, 97 % des fourreaux récoltés dépassaient 6 mm de long et parmi eux 32 % atteignaient 8 mm, 3 % seulement ne mesuraient que 4 mm. Dans la première quinzaine de mai, la croissance de la larve était presque achevée. A la fin du même mois, la larve cesse de se nourrir, tronque l'arrière de son fourreau et le cercle d'un anneau de soie. Contrairement à l'opinion de Lestage ([2]), la larve accomplit donc son développement non pendant la période sèche de l'été mais dès les premiers mois de l'année, quand l'humidité relative atmosphérique est souvent élevée.

Les limites de tolérance des larves du dernier stade ont été précisées au laboratoire par Rathjen; elles sont très strictes quant à l'humidité mais moins étroites quant à la température. Le développement ne peut s'effectuer que si le degré hygrométrique est compris entre 65 et 98 mais la température peut varier de 6 à 25° C.

Dans la nature les larves cessent toute activité au-dessous de 3° C, de 70 % d'humidité relative et sous la pluie. Elles tolèrent mieux une sécheresse prolongée qu'une immersion même brève. L'optimum vital est au voisinage de 15° et de 80 % d'humidité relative. Quand les conditions extrêmes surviennent brusquement, la larve se réfugie dans son fourreau mais ne le ferme pas avec deux opercules comme elle le fait avant la nymphose. Si les variations thermique et hydrique sont graduelles les larves cherchent un habitat où leurs conditions de vie se trouvent réalisées.

En raison de leurs exigences étroites, on les retrouve rarement à l'air libre si ce n'est sur la mousse des troncs d'arbres après deux jours de pluie ([1]); dans de telles conditions, à Meyral le 11 avril 1959, j'en ai compté 50 au décimètre carré sur la face sud d'un châtaignier creux à 50 cm du sol. Le plus souvent elles se tiennent au milieu des feuilles sèches empilées sur un sol perméable dans de petites dépressions qui conservent un peu

d'humidité mais ne restent pas mouillées; de tels gîtes en contenaient 20 à 30 au décimètre carré en avril. Si le beau temps persiste, pendant les nuits humides de Dordogne, elles gagnent les cavités de châtaigniers où le terreau maintient une atmosphère humide même aux heures les plus chaudes de la journée (5); ainsi le 13 avril 1959, après deux journées sèches et chaudes, dans les 5 cm superficiels d'une cavité de 5 dm^2, j'ai récolté 157 larves. Faute de terreau, elles se réfugient dans les anfractuosités des vieilles souches ou à la base des touffes de mousses recouvertes de feuilles mortes.

Aux approches d'une mue, les larves s'immobilisent au long d'une surface, l'ouverture antérieure étroitement appliquée au support; elles s'y aggripent par les pattes antérieures et les mandibules s'il est rugueux, ou s'y fixent par quelques fils de soie s'il est lisse. Les fourreaux font alors un angle de 45° avec leur support et peuvent occuper cette position pendant plusieurs jours. A l'exuviation, l'enveloppe des parties céphaliques et des premières pattes est rejetée vers l'avant, parfois même elle demeure accrochée à l'emplacement de la mue alors que la larve s'en éloigne quelques minutes plus tard. Le reste de l'exuvie est rejeté par l'ouverture postérieure du fourreau.

La croissance de la larve implique l'agrandissement de son fourreau qu'elle allonge toujours par l'avant tandis que périodiquement elle le tronque à l'arrière. Aussi bien dans la nature qu'en élevage on trouve fréquemment les extrémités postérieures sectionnées mais il m'est actuellement impossible de dire si la troncature précède, suit ou même correspond à une mue. Signalée chez d'autres Trichoptères comme prélude à la nymphose, la dernière troncature, chez *Enoicyla* la précède de plusieurs mois (troncature fin mai, nymphose en septembre-octobre).

On peut forcer une larve à abandonner le fourreau qu'elle traîne normalement derrière elle, soit en introduisant une fine tige souple par l'ouverture postérieure, soit en imprimant un choc brusque au fourreau maintenu sans compression entre les mors d'une pince souple. Hors de leurs abris, les larves s'agitent sans cesse et peuvent survivre plusieurs jours si les conditions ambiantes de température et d'humidité leur conviennent. Mises en présence de fourreaux vides elles y entrent rapidement, tête en avant, puis s'y retournent bout pour bout et enfin exécutent un demi-tour sur elles-mêmes pour se retrouver dans la position habituelle, face ventrale contre la courbure interne du fourreau. Ce même manège de retournement a nécessairement lieu lors d'une troncature et de la construction de l'opercule postérieur.

La reconstruction complète d'un fourreau est difficile à obtenir *in vitro*. Cependant sur 10 larves de 6 mm expulsées de leurs fourreaux et maintenues en boîte de Pétri sur du sable humide mais non mouillé, deux ont reconstruit un fourreau après 3 jours et trois autres après 8 jours seulement. Ces fourreaux assez réguliers, sont faits, de grains de silice tous sensiblement

de même dimension mais ils sont cylindriques et droits alors que les fourreaux primitifs sont coniques et arqués; ceci explique les vues divergentes des auteurs, la plupart mentionnent la forme primitive, seul Despax (6) indique pour *Enoicyla* un fourreau droit.

Comme beaucoup d'autres larves de *Limnophilidæ* celle d'*Enoicyla pusilla* Burm. est saprophage. Elle se nourrit de préférence de feuilles mortes d'essences diverses, en France chênes et surtout châtaigniers; si ces deux arbres co-existent dans une station, les châtaigniers sont préférés. Jamais les feuilles coriaces de conifères ne servent de nourriture. Les feuilles vertes sont dédaignées, les feuilles mortes ayant passé l'hiver sont seules acceptées. La larve préfère les feuilles humides aux feuilles sèches mais n'attaque pas les feuilles mouillées. Si la feuille n'est pas altérée elle râcle de préférence, la face inférieure dépourvue de cuticule. Si la feuille a subi un début de décomposition, elle la ronge indifféremment sur les deux faces et peut même l'attaquer par la tranche. Faute de feuilles, le pollen des fleurs de châtaignier, une châtaigne précédemment entamée par les rongeurs ou même un cadavre d'insecte très décomposé sont utilisés comme aliments. Enfin après une période de sécheresse, aussi bien dans la nature qu'*in vitro*, j'ai souvent vu des larves s'abreuvant aux gouttelettes d'eau condensées sur les feuilles de mousse.

Espèce sténotherme et sténohydre, *Enoicyla pusilla* Burm. trouve dans le terreau des cavités de châtaigniers un refuge pour sa larve pendant les vicissitudes climatiques de l'été et un milieu stable pour un stade critique de son cycle : la nymphose.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) DORIER, *l'Entomologiste*, 3, n° 1, 1947, p. 37-38.

(2) LESTAGE, *Bull. et Ann. Soc. Ent. de Belgique*, 73, 1933, p. 200-206.

(3) RATHJEN, *Z. Morph. Oekol. Tiere*, 35, 1939, p. 14-83.

(4) S. KELNER-PILLAULT, *Comptes-rendus*, 248, 1959, p. 1702.

(5) S. KELNER-PILLAULT, *Bull. Soc. Ent. de France*, 63, 1958, p. 207-213.

(6) DESPAX, *in* GRASSÉ, *Traité de Zoologie*, 10, fasc. 1, p. 126-127.

ENTOMOLOGIE. — *Sur l'origine de la résorption des œufs chez* Diadromus pulchellus *Wesmael* (*Hyménoptère* Ichneumonidæ), *à la lumière d'un cas anormal de développement embryonnaire*. Note (*) de M. **Vincent Labeyrie**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les voies génitales de nombreux Hyménoptères parasites sont hypertrophiées et permettent la rétention des œufs en l'absence de conditions externes propices à la ponte. Ce retard dans l'émission des œufs parvenus à maturité, implique une diapause embryonnaire.

Mais beaucoup d'espèces ne sont pas adaptées pour un tel stockage. Leur ovogénèse est plus ou moins continue pendant la vie de la femelle; de telles espèces sont dénommées « synovogéniques » par Flanders ([1]). Dans des conditions normales, le développement de leurs œufs est ininterrompu et se poursuit après l'émission sans assimilation du contenu de l'hôte. Ce sont, suivant Flanders ([2]), des œufs « anhydropiques ». Chez ces espèces, les œufs parvenus à maturité entrent en résorption lorsqu'ils ne sont pas émis.

Diadromus pulchellus entre dans cette catégorie; à la naissance, l'ovogénèse n'est que très partielle; en conditions normales, l'activité ovarienne se poursuit jusqu'à la sénilité des femelles; seuls les œufs mûrs sont émis; enfin, les oviductes très courts ne permettent pas l'accumulation des œufs mûrs. Ces derniers peuvent toutefois être conservés 24 h dans la partie inférieure des gaines ovariennes avant d'entrer en résorption.

A l'expiration de ce délai, l'histolyse commence par le pôle antérieur de l'œuf, dont la turgescence disparaît alors très rapidement. Au bout de trois jours, la résorption est complète, à l'exception du chorion qui échappe à la destruction contrairement à ce qu'Edwards ([3]) a observé chez *Mormoniella vitripennis* Walk.

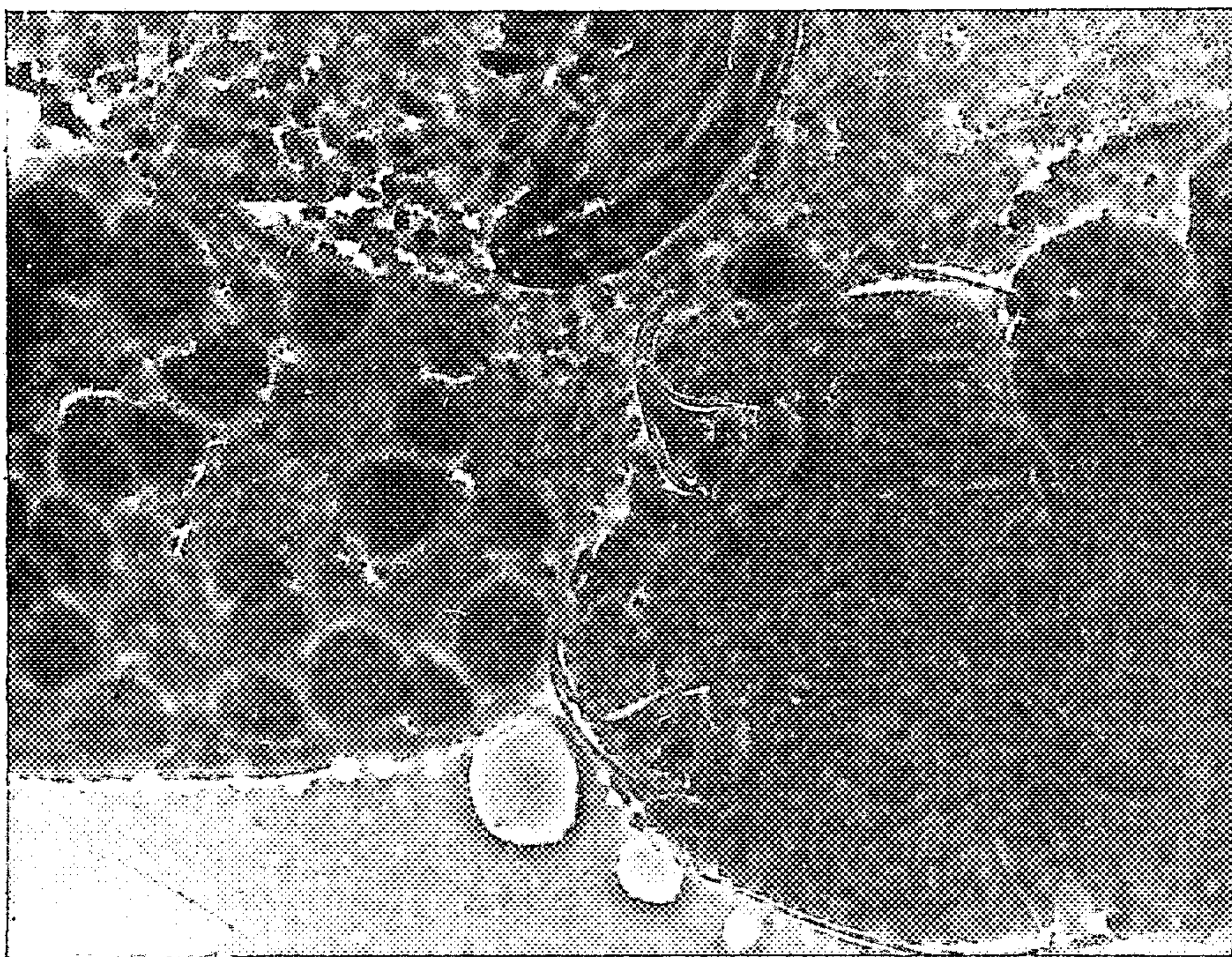
La présence d'œufs en voie de dégénérescence ne bloque pas l'évolution des ovocytes suivants. Mais parvenus à maturité, leur augmentation de volume est telle que les œufs en voie de résorption se trouvent rejetés contre la paroi de la gaine ovarienne. Si les conditions extérieures rendent la ponte possible, l'évacuation des œufs mûrs entraîne alors l'expulsion d'œufs partiellement résorbés ou même de chorions flétris, derniers vestiges d'œufs complètement digérés.

Nous n'avons jamais observé de dégénérescence d'ovocytes en cours de croissance comme la voit Schneider ([4]) chez *Brachymeria euploeæ* Westw.; il n'y a toujours eu résorption que pour les œufs parvenus à maturité et ceci, que les femelles soient alimentées ou non, contrairement à ce que Grosch ([5]) a constaté chez *Habrobracon juglandis* Ash.

Enfin, en dépit de la résorption de certains œufs, il n'y a pas chez *D. pulchellus*, production cyclique des œufs avec conservation du potentiel

de ponte, comme Flanders [1], [2] l'envisage. La dégénérescence des œufs, non émis à temps, se traduit par une perte de matériel reproducteur, entraînant une diminution importante de la fécondité.

Analysant le phénomène de dégénérescence des œufs, Flanders [6] estime que la résorption provient d'une modification de l'activité de l'assise folliculaire de l'œuf dont la fonction s'inverserait et, de constructive deviendrait destructrice. Une telle hypothèse peut difficilement s'appliquer à *D. pulchellus* chez lequel les œufs commencent à dégénérer après être parvenus à maturité, quelquefois même depuis plus de 24 h, c'est-à-dire quand l'assise folliculaire est totalement désorganisée.



Bien qu'une gaine contienne souvent plusieurs œufs mûrs nous n'avons jamais observé plusieurs œufs superposés en voie de résorption. Seul celui parvenu à la base de la gaine entre en dégénérescence. Comme l'histolyse commence toujours par le pôle antérieur de l'œuf, c'est-à-dire par la zone voisine de la chambre sous-micropylaire, il ne semble pas possible d'exclure *a priori* l'intervention d'agents extérieurs à l'œuf. On peut concevoir au contraire, une digestion du contenu de l'œuf par des diastases issues des voies génitales et pénétrant dans le chorion par le micropyle. Cette hypothèse permettrait d'expliquer la résorption exclusive des œufs ayant atteint la base des gaines ovariennes.

Un fait extraordinaire semble confirmer ce point de vue. Nous avons trouvé dans l'ovaire d'une femelle âgée de 36 jours, disséquée 48 h après avoir été privée d'hôtes, une larve vivante, au premier stade, aux mandi-

bules écartées et à la capsule céphalique chitinisée, à l'intérieur d'une gaine ovarienne dont la tunique n'était pas déchirée. Cette larve, orientée la tête vers le germarium, occupait totalement la base de la gaine et empêchait ainsi la descente des ovocytes parvenus à maturité. L'ovocyte suivant a lui aussi évolué et donné une larve moins développée que la première mais à capsule céphalique bien chitinisée. La position de la larve la plus âgée paraît anormale, soit que l'embryon se soit retourné au cours de son développement, soit que l'orientation de l'œuf fût contraire à celle observée généralement. L'orientation de la seconde larve était, elle, normale, la capsule céphalique étant dirigée vers la base de la gaine. Cette différence d'orientation paraît être à l'origine de l'évolution *in situ* de ces œufs.

Si l'on envisage que l'œuf antérieur avait une orientation inverse de l'orientation normale, son micropyle se trouvait ainsi éloigné de la base de la gaine, ce qui empêchait la pénétration des agents de résorption dans l'œuf. Ainsi protégé de la destruction, un embryon parthénogénétique a pu évoluer. L'œuf suivant, dont la descente a été ainsi bloquée, a pu évoluer loin de la zone d'action des agents de destruction.

On aurait pu aussi concevoir que l'absence de résorption était due à la carence de cette femelle en agents de dégénérescence si les deux gaines voisines n'avaient contenu chacune un œuf en voie de résorption.

Pour toutes ces raisons, nous ne pensons pas qu'un mécanisme interne soit forcément à l'origine de la résorption des œufs anhydropiques non émis lorsqu'ils ont atteint leur maturité, puisqu'ils peuvent évoluer dans des tissus, autres que ceux de l'hôte, même sans avoir subi la migration dans les voies génitales.

Puisque les embryons des œufs non émis à temps restent parfaitement viables tant que les œufs ne subissent pas de phénomènes d'histolyse, la rétention n'est pas obligatoirement accompagnée d'un appauvrissement du vitellus, chez les Hyménoptères dont l'induction de l'ovulation est externe. Le phénomène n'étant pas progressif, il est difficile d'envisager avec Flanders (7) que le contenu de l'œuf non émis immédiatement est toujours plus ou moins défectueux chez ces femelles.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) S. E. Flanders, *The Can. Ent.*, 82, 1950, p. 134-139.
(2) S. E. Flanders, *Ann. Ent. Soc. Amer.*, 35, n° 3, 1942, p. 251-266.
(3) R. L. Edwards, *Quart. j. of Micros. Sc.*, 95, n° 4, 1954, p. 459-468.
(4) F. Schneider, *Z. angew. Ent.*, 28, 1941, p. 211-228.
(5) D. S. Grosch, *Biol. Bull. Wood's Holl.*, 99, 1950, p. 65-73.
(6) S. E. Flanders, *The Sc. Month.*, 85, n° 4, 1957, p. 176-177.
(7) S. E. Flanders, *J. ec. Ent.*, 52, n° 1, 1959, p. 166-167.

ENTOMOLOGIE. — *Nombre de mues et organe de Palmén de* Cloëon simile *Etn.* (*Ephéméroptères*). Note de M. **Charles Degrange**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'élevage complet, à partir de larves nouveau-nées isolées, de l'Éphémère *Cloën simile* Etn. a été réalisé au laboratoire. Il a permis de déterminer le nombre de mues de cette espèce qui varie de 21 à 30 selon les individus. L'examen des organes de Palmén céphaliques des imagos obtenus par élevage, lorsqu'il a été possible, a révélé une concordance entre le nombre de couches de l'organe et celui des mues de l'Insecte.

Le nombre total de mues par lequel passe un Éphéméroptère au cours de sa vie larvaire a été rarement déterminé en raison des difficultés d'élevage et de la longueur du cycle vital. Les résultats obtenus ne sont pas exempts de critiques.

C'est ainsi que Lubbock (1) a élevé de très jeunes sujets (*Chloëon dimidiatum* = *Cloëon dipterum* L.) capturés dans la nature et non pas des larves issues de l'œuf et que Murphy (2), qui a dénombré 27 mues chez *Bætis posticatus* Say (= *Bætis vagans* Mc Dunnough) a procédé à des élevages de larves groupées et non isolées. Enfin Ide (3) a utilisé le comptage des articles des cerques dont le nombre augmente lors de la croissance, mais il reconnaît lui-même que cette méthode manque de précision.

Nous avons pu réussir un élevage de *Cloëon simile* à partir de la ponte d'une femelle capturée *in copula* le 29 septembre 1958. Les éclosions survinrent les 13 et 14 octobre suivants et les 196 larves néonates obtenues furent placées *isolément* dans des coupelles avec une nourriture appropriée.

Quatre-vingt larves seulement franchirent la première mue (20 et 21 octobre 1958) qui semble particulièrement critique.

Au terme de l'élevage (14 juin 1959), 43 d'entre elles atteignirent le stade imaginal et donnèrent 25 ♂ et 18 ♀.

Nous avons dénombré selon les individus de 21 à 30 mues (mue subimaginale comprise) qui se répartissent comme suit :

2	individus	(♂♂)	21 mues
1	»	(♂)	22 »
14	»	(8♂, 6♀)	23 »
12	»	(8♂, 4♀)	24 »
8	»	(4♂, 4♀)	25 »
2	»	(1♂, 1♀)	26 »
2	»	(♀♀)	27 »
1	»	(♀)	28 »
1	»	(♂)	30 »

En conséquence, dans l'espèce *Cloëon simile*, pour des larves de même origine et placées dans des conditions identiques, le nombre de mues n'est pas rigoureusement déterminé et peut varier dans d'assez grandes limites

(21 à 30). En outre, le nombre de mues paraît être en rapport avec la durée du cycle vital (197 et 210 jours pour les deux mâles qui ont présenté 21 mues; 258 jours pour le mâle qui en a subi 30).

Certains auteurs : Gross ([4]), Wodsedalek ([5]) ont pensé, sans toutefois le démontrer, que le nombre de couches concentriques de l'organe de Palmén pouvait correspondre au nombre de mues de l'Insecte.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons examiné systématiquement les organes de Palmén céphaliques des imagos de *Cloëon simile* dont nous connaissions le nombre de mues.

Dans deux tiers des cas environ les organes de Palmén se sont révélés « illisibles », par contre dans le dernier tiers nous avons pu noter une concordance exacte entre le nombre de couches et celui des mues de l'Insecte.

En outre, nous avons constaté que la partie centrale de l'organe de Palmén n'était pas formée, comme on le supposait, d'un nodule sécrété avant la première mue mais par l'affrontement (originel) de quatre rameaux trachéens. Au 3e stade larvaire (entre la 2e et la 3e mue) alors que l'ensemble du système trachéen devient visible l'organe de Palmén est constitué de deux couches.

Toutefois dans l'espèce considérée, l'organe de Palmén étant de petite dimension (60 μ de diamètre), la « lecture » de sa partie centrale reste souvent difficile et ne peut suffire à elle seule dans la plupart des cas à déterminer le nombre de mues de l'Éphémère.

(1) *Trans. Linn. Soc. (Zool.), London*, 24, 1864, p. 61-78 et 25, 1866, p. 477-492.
(2) *Bull. Lloyd Libr., Cincinnati*, ent. sér., 22, n° 2, 1922, p. 1-46.
(3) *Canad. J. Res., Ottawa*, 12, 1935, p. 433-478.
(4) *Zool. Jahrb., Jena*, Abt. Anat., 19, 1904, p. 91-105.
(5) *Biol. Bull. Woods Hole*, 22, 1912, p. 253-273.

(*Institut de Zoologie, Faculté des Sciences de Grenoble.*)

CYTOLOGIE. — *Répartition de la phosphatase alcaline et des grains de sécrétion dans les tubes de Malpighi de* Gryllus domesticus (*Orthoptère Gryllidæ*). Note de M. **André Berkaloff**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons étudié la répartition de la phosphatase alcaline dans les tubes de Malpighi de *Gryllus domesticus* en utilisant la méthode de Gomori sur des coupes de tubes fixés à l'acétone à — 10°, inclus à la paraffine et incubés durant 10 à 20 mn à 25° C dans la solution de glycérophosphate. Des lames-contrôle ont été incubées durant le même temps dans le tampon sans substrat et dans le substrat complet après un traitement à l'eau bouillante pendant 5 mn.

La phosphatase alcaline est localisée dans la bordure en brosse de la partie tout à fait proximale du tube et dans le conduit commun, parfois même on ne la trouve que dans ce conduit, les tubes en étant complètement dépourvus (*fig.* 1 et 2).

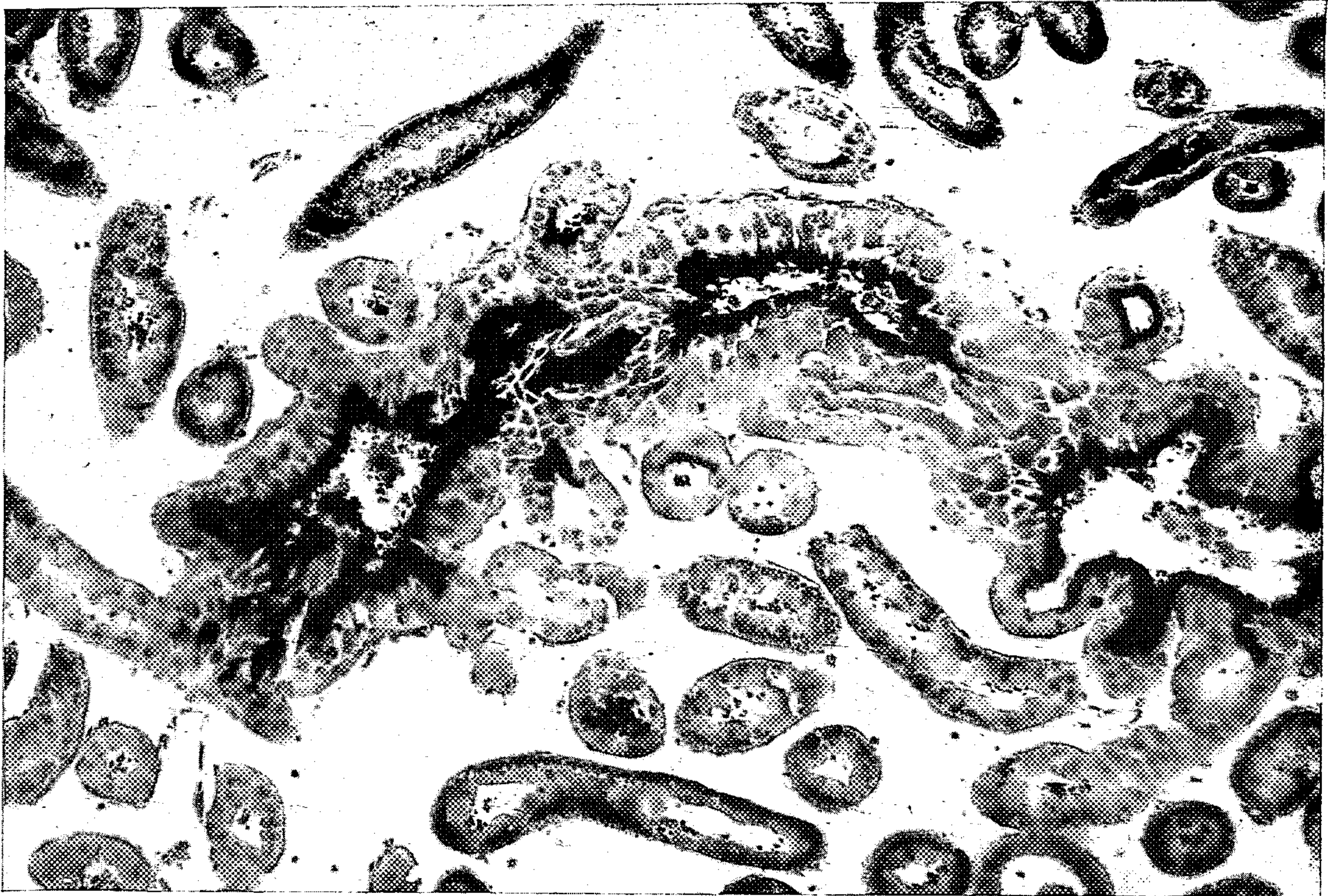
Cette localisation, déjà notée par Martoja ([1]) chez *Locusta migratoria*, n'est pas générale car, comme l'a montré Day ([2]), certains Insectes possèdent de la phosphatase alcaline tout le long du tube.

Mais la technique de Gomori révèle de plus un certain nombre de sels de calcium dont les plus notables sont les phosphates et les urates. Or, dans les cellules dépourvues de phosphatase alcaline, on trouve après traitement au nitrate de cobalt-sulfure d'ammonium des granules noirs qui correspondent aux urosphérites décrits dans une publication précédente ([3]). Nous avons donc essayé de préciser la composition chimique de ces grains. Nous avons cherché à mettre en évidence les phosphates mais en dehors de la méthode de Serra et Feigl au molybdate d'ammonium qui a été négative, les autres techniques font aussi apparaître les urates, or nous avons de l'acide urique dans ces grains. Il y a donc peut-être du phosphate mais beaucoup plus probablement de l'urate de calcium. Celui-ci est localisé dans les couches contrastées qu'on observe, après fixation au formol, au microscope électronique (*fig.* 5), les couches à faible contraste correspondant à de l'acide urique.

Explication des figures.

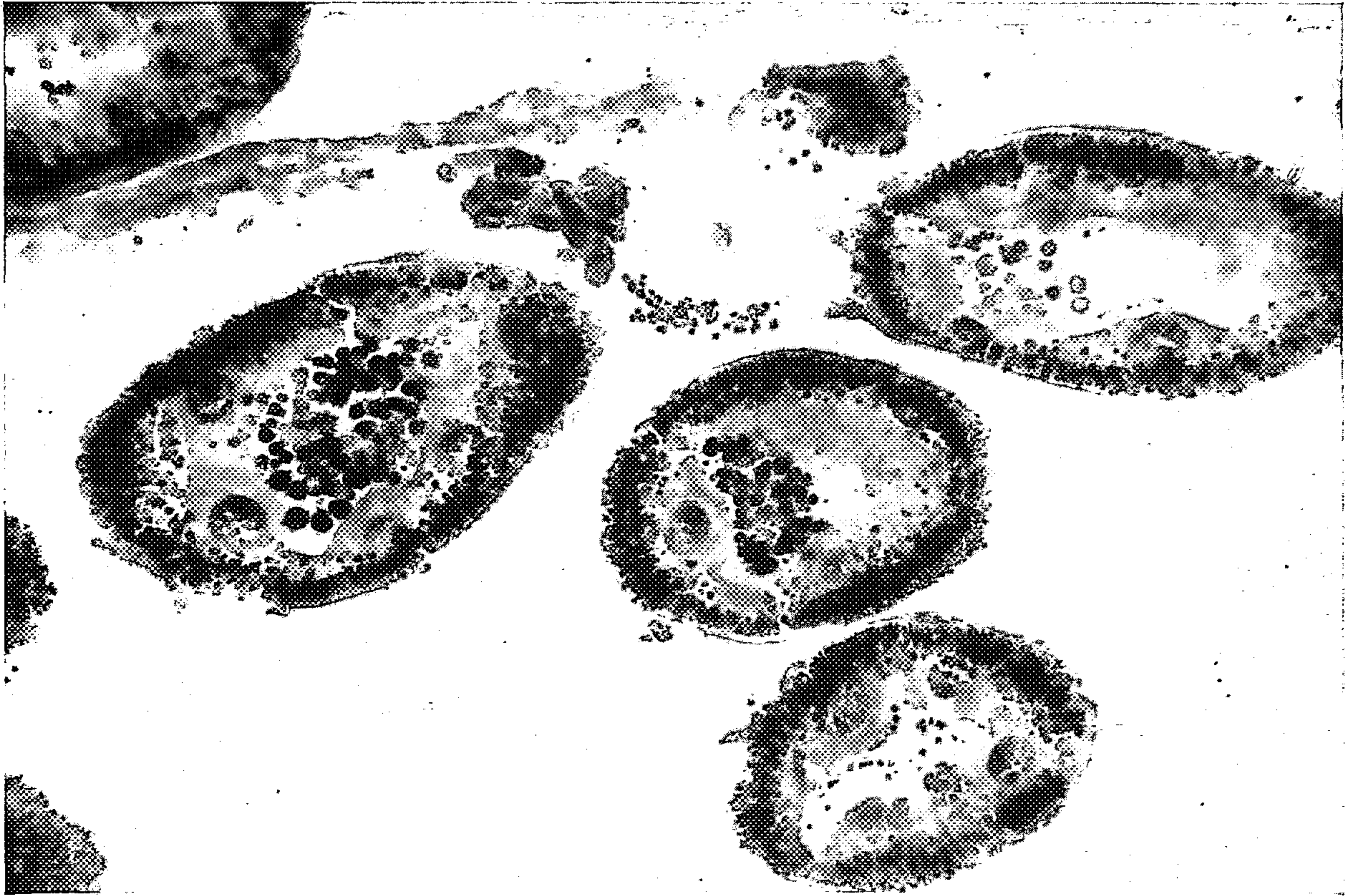
Fig. 1. — Vue d'ensemble à faible grossissement du collecteur et d'un certain nombre de tubes de Malpighi. Fixation à l'acétone, méthode de Gomori pour la phosphatase alcaline, coloration de fond à l'acide picrique. La phosphatase est uniquement présente dans le segment commun et dans la partie proximale des tubes (G × 130).

Fig. 2. — Un tube vu à un plus fort grossissement, même technique. La portion proximale du tube contient seule de la phosphatase alcaline dans sa bordure en brosse. Une zone de transition sans phosphatase mène au tube proprement dit où les urosphérites sont bien visibles et la phosphatase absente (G × 270).


1


2

3





5



4

Fig. 3. — Coupe à travers un certain nombre de tubes montrant les urosphérites dans la lumière. Ils prennent plus ou moins la coloration du calcium (G × 680).

Fig. 4. — Urosphérite observé au microscope électronique après fixation à l'acide osmique tamponné selon Palade (G × 30 000 environ).

Fig. 5. — Urosphérite observé au microscope électronique après fixation au formol neutre (G × 32 000 environ).

De plus les urosphérites contiennent un mucopolysaccharide révélé par la méthode de Hotchkiss-Mac Manus. Ce mucopolysaccharide est neutre dans les grains de petite taille et dans quelques grains plus gros, tandis qu'il est acide dans les grains les plus gros et dans les grains de la lumière, comme le montrent le bleu Alcyan et la métachromasie au bleu de toluidine à pH 4,2.

Les grains une fois tombés dans la lumière, augmentent de taille et leur affinité pour la coloration du calcium diminue nettement, du moins pour la plupart d'entre eux (*fig.* 4). Il est probable que cet accroissement de taille est dû à un engraissement des cristaux préexistants d'acide urique, ceux-ci servant de germes. L'acide urique est, en effet, peu soluble aux pH acides. L'affaiblissement de la coloration du calcium n'est peut-être dû qu'à une diminution du pourcentage du composé calcique dans le grain.

Les cellules à urates ne possèdent jamais de phosphatase alcaline dans leur bordure en brosse comme le montre la figure 2. Une zone de transition, plus ou moins développée, existe toujours; les cellules n'y possèdent ni phosphatase alcaline ni urosphérites.

Ceci indique que ces deux catégories de cellules ont un fonctionnement différent. Nous ne pensons pas comme Martoja qui voit dans les seules cellules à phosphatase alcaline les cellules fonctionnelles du tube car, d'une part les cellules sans phosphatase accumulent des urosphérites et, d'autre part, le fait que chez certains individus la phosphatase soit uniquement localisée dans le conduit commun exclurait la totalité des tubes de l'appareil proprement excréteur. Pour nous il s'agit plus vraisemblablement d'une portion surtout réabsorbante de l'appareil excréteur, ceci étant confirmé par le très faible développement des cytomembranes qui ne sont pas plus développées que dans l'intestin moyen.

(1) R. MARTOJA, *Acta histochemica*, 6, 1959, p. 185-217.
(2) M. F. DAY, *Austr. J. Sc. Res.*, 2 B, 1949, p. 31-41.
(3) A. BERKALOFF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2807.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie*, 105, *boulevard Raspail*;
Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de synthèse atomique du C. N. R. S.)

EMBRYOLOGIE. — *Action des ultrasons sur l'épithélium du cristallin.* Note de M. **Hubert Lutz** et Mme **Yvonne Lutz-Ostertag**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

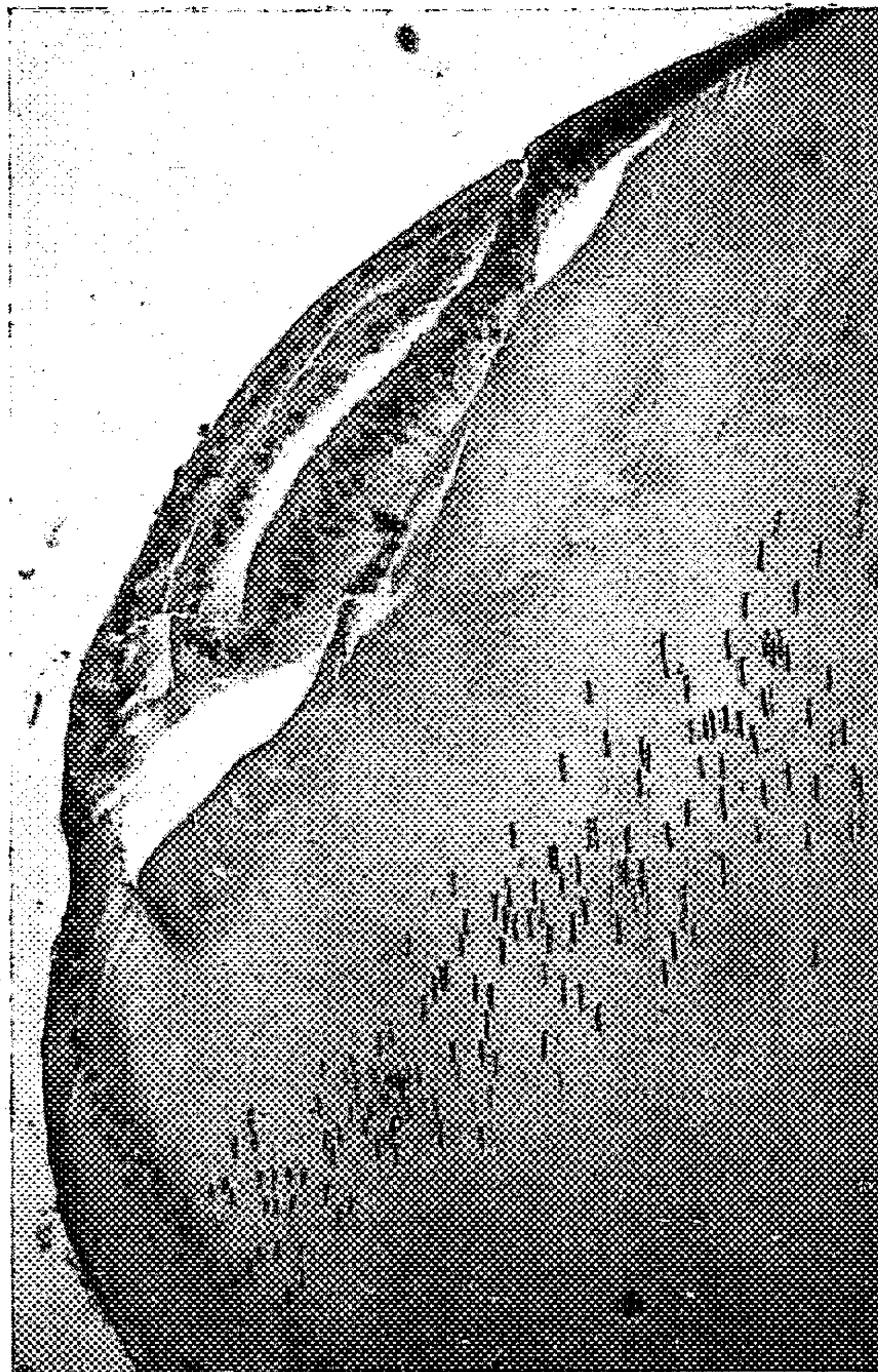
De nombreux auteurs ont déjà signalé les actions thermiques (froid et chaleur), les actions des rayons infrarouges, des rayons X, du radium, des radiations issues du cyclotron, voire les effets de bombes atomiques sur le cristallin. J. Nordmann (1954) ([1]) en donne une bibliographie complète. En ce qui concerne l'action des ultrasons des effets analogues à ceux des autres agents physiques ont pu être signalés par E. Zeiss (1938) ([2]), par H. K. Müller, K. H. Holstège et I. Kleifeld (1949) ([3]), par P. Grün, W. Funder et L. Wyt (1950) ([4]), par O. Lavine, K. H. Langenstrass, C. M. Bowyer, F. E. Fox, V. Griffing et W. Thaler (1952) ([5]) ainsi que Schwab (1954) ([6]). Tous ces auteurs signalent la formation de cataractes et de zones opaques à l'intérieur du cristallin chez des individus adultes. Nous nous sommes donc demandés si le cristallin de l'embryon réagissait de la même façon que le cristallin de l'adulte.

Nous avons utilisé à cet effet l'embryon de Poulet; la région oculaire est irradiée dans l'œuf même, ouvert selon la technique de Ét. Wolff (1936) ([7]). L'irradiation elle-même est effectuée à la fréquence de 500 kHz (à une puissance de 0,9 W/cm²) pendant 3 à 5 mn sur des embryons de 2 jours et demi, à la fréquence de 1 000 kHz (puissance 1 à 1,2 W/cm²) pendant 3 à 5 mn sur des embryons de 7 jours à la fréquence de 1 500 kHz (puissance 0,9 à 2 W/cm²) pendant 3 à 5 mn sur des embryons de 2 jours et demi. Les œufs sont ensuite remis en incubation jusqu'au 15e jour. L'intérêt de cette technique réside dans le fait qu'elle nous permet de vérifier non pas l'effet immédiat, mais l'effet obtenu un certain nombre de jours après l'irradiation.

Nous avons évidemment retrouvé dans toutes nos expériences des résultats déjà décrits par les autres auteurs, à savoir la formation de zones vacuolaires ou de zones à desquamation à l'intérieur du cristallin, le gonflement, le décollement et l'altération des fibres, surtout au niveau du noyau central, enfin le déplacement et l'éparpillement de la zone des noyaux.

Nous voudrions insister dans cette Note sur une malformation non connue, obtenue uniquement avec la fréquence de 1 000 kHz *sur l'embryon de 7 jours*, et affectant l'épithélium. Celui-ci présente, chez les embryons traités, des replis plus ou moins nombreux qui, dans la zone du bourrelet annulaire, sont particulièrement développés; à ce niveau-là, on a l'impression qu'il existe deux ou trois épithélium superposés; au bout de 15 jours les mitoses y sont encore nombreuses. Dans la région antérieure les replis

peuvent aussi exister; l'épithélium est alors nettement détaché du cristallin proprement dit. Enfin ces replis peuvent être accompagnés d'un épaississement de l'épithélium.



Photographie montrant la dispersion des noyaux ainsi que les replis de l'épithliéum du cristallin au niveau du bourrelet annulaire.

On peut dès maintenant se demander comment les ultrasons peuvent provoquer une telle prolifération ? L'aspect plissé de l'épithélium ainsi que son allongement peut faire admettre une activation dans le développement qui interviendrait à la suite de l'action des ultrasons; la disposition des cellules n'est en effet pas modifiée. Cependant, A. Giroud et M. Martinet (1954) ([8]) ont, de leur côté, observé un phénomène analogue, à savoir une véritable végétation de l'épithélium antérieur dans le cas de cataractes obtenues chez l'embryon à la suite d'administration de thyroxine à des Rates gestantes. Il s'agit d'épaississements localisés en rapport direct avec les altérations des fibres sous-jacentes. Ces auteurs admettent alors que la réduction de la tension cristallinienne supprime la régularisation de l'épithélium et qu'il existe une dépendance entre l'état des cellules épithéliales et celui des fibres. Mais dans notre cas l'épithélium reste du

type prismatique, il n'y a jamais de végétation comme en observent A. Giroud et M. Martinet; ce phénomène s'observe même dans les cas où seule la zone des noyaux est déplacée, sans altération des fibres et sans diminution du volume du cristallin; mais le plissement n'atteint son maximum d'intensité que dans la région du bourrelet annulaire, c'est-à-dire dans une région où l'allongement de l'épithélium est réellement possible. Le phénomène que nous décrivons ici ne semble donc pas être provoqué par la suppression de la tension cristallinienne. Il nous faut donc admettre une activation de l'épithélium sous l'influence des ultrasons, sans pouvoir cependant préciser dès maintenant comment la prolifération de l'épithélium a pu être provoquée.

Conclusion. — A la suite de l'action des ultrasons sur l'œil de l'embryon de Poulet de 7 jours, l'épithélium du cristallin présente, au 15e jour du développement, de nombreux replis particulièrement développés dans la zone du bourrelet annulaire. Cet allongement pourrait être dû à une activation de l'épithélium à la suite de l'action des ultrasons.

(1) J. Nordmann, *Biologie du cristallin*, 1954, Masson, Paris.
(2) E. Zeiss, *Graefes Arch.*, 139, 1938, p. 301.
(3) H. K. Müller, K. H. Holstege et I. Kleifel, *Dtsch. ophtalm. Ges. Heidelberger Bericht*, 1949, p. 86-92.
(4) P. Grün, W. Funder et L. Wyt, *Klin. Mbl. Augenheilk.*, 116, 1950, p. 358.
(5) O. Lavine, K. H. Langenstrass, C. M. Bowyer, F. E. Fox, V. Griffing et W. Thaler, *Arch. of Ophthalm.*, 47, 1952, p. 204.
(6) F. Schwab, *Graefes Arch.*, 155, 1954, p. 97-114.
(7) Ét. Wolff, *Arch. Anat. Hist. Embr.*, 22, 1936, p. 1-382.
(8) A. Giroud et M. Martinet, *Arch. Ophthalm.*, 14, 1954, p. 247-258.

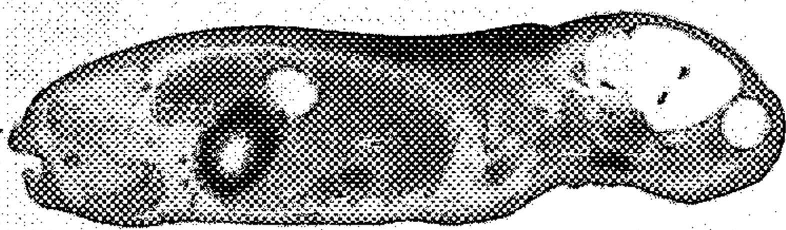
(Laboratoire de Zoologie, Service d'Embryologie, Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

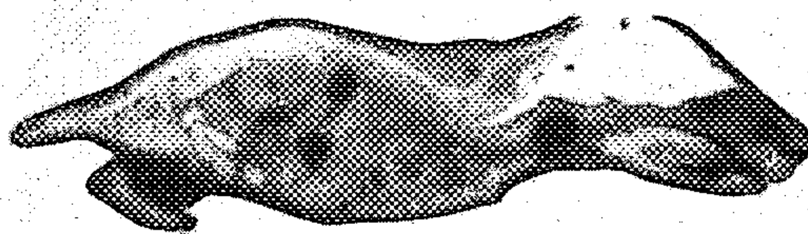
PHYSIOLOGIE. — *Étude du métabolisme du* ^{113}I *chez le Rat nouveau-né par autoradiographie anatomique à* — 195° C. Note de M. **Pierre Pellerin** et Mlle **Marie-Renée Siroux**, présentée par M. Christian Champy.

Nous avons appliqué la méthode d'autoradiographie à la température de l'azote liquide décrite précédemment (¹) à l'étude du métabolisme du ^{131}I chez le Rat nouveau-né. Cette méthode consiste à congeler dans l'azote liquide les animaux auxquels le radioélément a été administré.


Fig. 1.


Fig. 2.


Fig. 3.

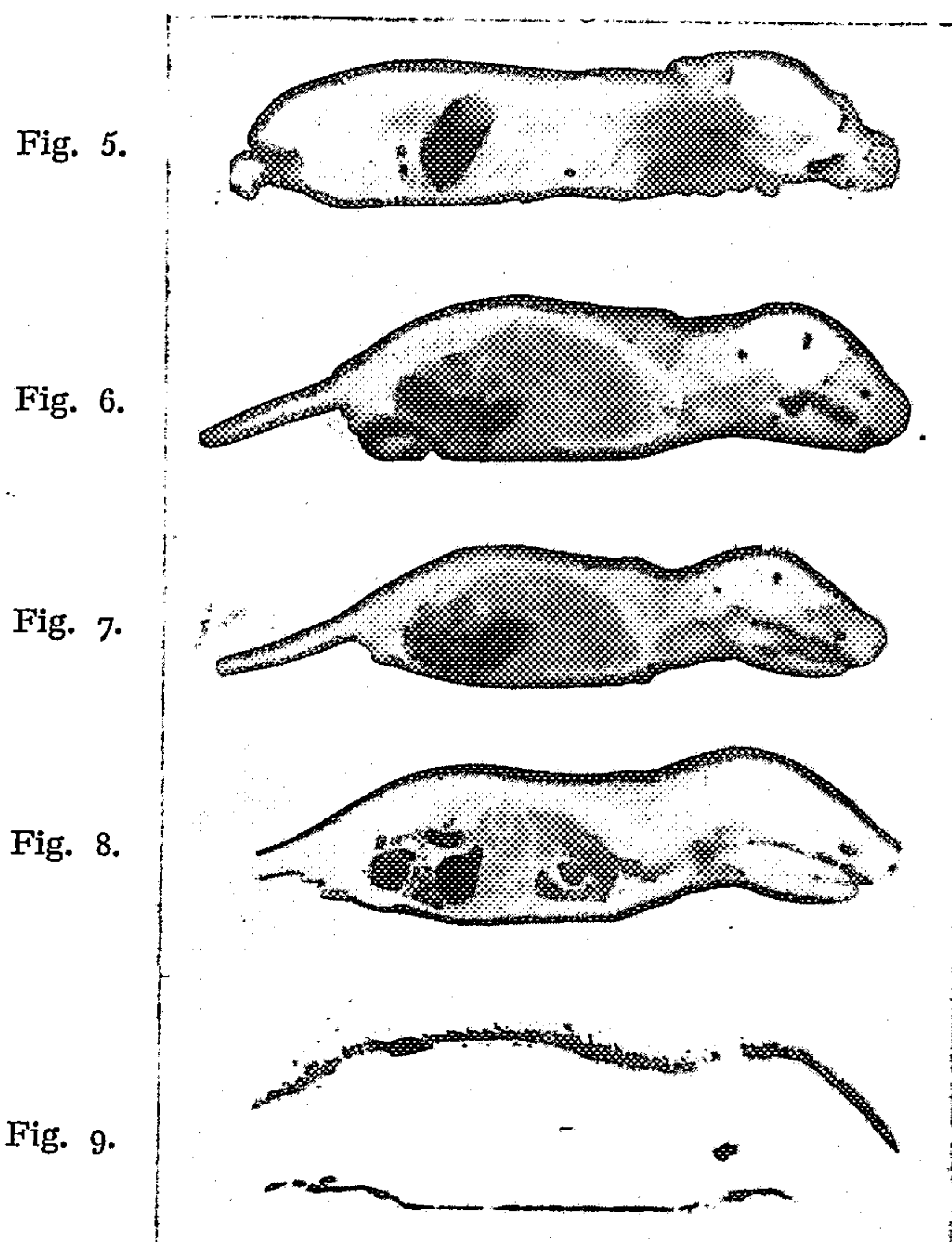

Fig. 4.

Le bloc est ensuite rapidement fraisé, et le plan de fraisage est appliqué contre un film radiologique, la température étant inférieure à — 120° C pendant toute la durée d'exposition. La diffusion chimique du radioélément et tout effet pseudoradiographique sont ainsi éliminés. Nous avons vérifié, d'autre part, à l'aide de filtres appropriés, qu'il n'existait pas, avec le ^{131}I, d'effet de fluorescence parasite (²).

Des séries de rats de 48 h, provenant des mêmes portées, ont reçu simultanément la dose de 10 μC de ^{131}I. Les sacrifices se sont échelonnés entre 30 s et 14 jours. Il a été effectué en moyenne six fraisages successifs

par bloc, ce qui a permis d'obtenir au total une centaine d'autoradiographies. Nous ne reproduisons ici que quelques-uns des documents les plus caractéristiques.

Métabolisme de 30 s (*fig.* 1). — La zone de l'injection est très active, mais on note déjà une importante diffusion dans l'organisme, à l'exception du tissu cérébral. La fixation thyroïdienne est déjà très intense. La circulation (cœur, poumon, foie) présente une activité considérable. Les os (côtes, en particulier), montrent une fixation de ^{131}I plus importante que les tissus voisins.



Métabolisme de 1 mn (*fig.* 2). — Le lieu de l'injection est toujours très actif, ainsi que la circulation (cœur). La fixation au niveau de la thyroïde est très intense, et l'on note une importante sécrétion de ^{131}I dans la région sub-linguale. Le système nerveux central échappe à la diffusion générale, à l'exception des plexus choroïdes.

Métabolisme de 10 mn (*fig.* 3). — La diffusion du ^{131}I atteint l'ensemble des tissus à l'exception du système nerveux central et du globe oculaire. La fixation thyroïdienne s'accentue. La région hypothalamo-hypophysaire est active. On note une très importante sécrétion d'iode au niveau de la muqueuse gastrique. La sécrétion rénale est amorcée.

Métabolisme de 1 h (*fig.* 4). — L'activité est particulièrement intense aux niveaux de la thyroïde, de l'estomac et de la région sub-linguale et buccale. La peau est le siège d'une fixation d'iode très intense. Le système nerveux central est toujours très peu actif.

Métabolisme de 2 h (*fig.* 5). — L'injection est résorbée et la fixation importante aux niveaux de la thyroïde, de la peau et des racines des soies. La sécrétion gastrique d'iode est considérable. L'activité des autres tissus s'atténue.

Métabolismes de 24 h (*fig.* 6), *de* 3 *jours* (*fig.* 7) *et de* 5 *jours* (*fig.* 8). — La fixation cutanée reste intense, les sécrétions salivaires gastrique, intestinale et urinaire importantes. Ces trois coupes n'intéressent pas la thyroïde. Au cinquième jour, la circulation (cœur et aorte) est toujours active.

Métabolisme de 14 *jours* (*fig.* 8). — Le pelage, qui s'est développé depuis l'injection comporte une activité considérable, alors que celle de la peau est très atténuée. A l'exception de la thyroïde, l'activité relative des autres tissus est très faible.

En conclusion, l'examen détaillé de la série complète des autoradiographies permet de préciser les points suivants (3) :

La fixation thyroïdienne est importante dès les premières secondes qui suivent l'injection (4). L'activité de la circulation (5), (6), (7) est très précoce et se maintient au moins jusqu'au cinquième jour. Une importante sécrétion gastrique d'iode débute quelques minutes après l'injection. La fixation cutanée de l'iode (8) devient importante à partir de la première heure, et se maintient jusqu'à la croissance du pelage qui est lui-même très actif. Le système nerveux central, généralement épargné par la diffusion (barrière hémato-encéphalique), présente cependant une faible activité entre 24 et 48 h après l'injection. Il est possible que la région hypophysaire soit le siège d'une fixation très précoce (9). Enfin, une importante sécrétion salivaire et lacrymale de ^{131}I se manifeste depuis les premiers instants qui suivent l'injection jusqu'au cinquième jour, au moins.

(1) P. Pellerin, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1555.
(2) P. Pellerin, P. Fallot, M. Laine-Boszormenyi et F. Serrel, *Nature*, n° 679, 1959 (sous presse).
(3) R. Michel, *Annual Review of Physiology*, 18, 1956, p. 457 à 482.
(4) S. H. Wollmann et I. Wodinsky, *Endocrinology*, 56, n° 9, 1955.
(5) S. B. Barker, *The Thyroïd*, p. 74, Brookhaven National Laboratory, 1955, 270 pages.
(6) J. Tata, *Métabolisme des hormones thyroïdiennes* (*Thèse de Médecine*, Paris, 1954).
(7) R. Courrier, F. Morel et M. Tubiana, *C. R. Acad. Médecine*, 1955.
(8) F. Morel et Cl. Simon, *C. R. Soc. Biol.*, 151, n° 5, 1957, p. 1106.
(9) R. Courrier et coll., *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 776.

(*Service de Biologie du Commissariat à l'Énergie atomique.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude spectrophotométrique de la réaction entre l'acide désoxyribonucléique et le chlorure mercurique.* Note de M. **Pierre May**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'acide désoxyribonucléique (ADN) change de spectre ultraviolet en présence de $HgCl_2$, le maximum d'absorption passant de 260 à 280 mμ. Ce phénomène nous permet d'étudier la fixation de Hg″ sur l'ADN. Nous montrons que l'ADN peut fixer au maximum une mole de Hg″ par mole de nucléotide et que des bases azotées semblent intervenir dans l'association ADN-Hg″ (1).

En 1952, S. Katz (2) observe que, dans une solution d'acide désoxyribonucléique (ADN), l'addition de chlorure mercurique ($HgCl_2$) provoque une diminution de la viscosité et une augmentation de la turbidité, preuves d'une réaction entre le chlorure mercurique et l'ADN. Une étude spectrophotométrique nous permet de confirmer cette réaction et d'en préciser la nature. Une solution d'ADN change de spectre ultraviolet lorsqu'on y ajoute du chlorure mercurique, le maximum d'absorption se déplaçant de 260 à 280 mμ. La figure 1 illustre ce fait; les courbes A et B représentent les spectres de l'ADN, en l'absence et en présence de $HgCl_2$ ($2{,}5.10^{-3}$ M) respectivement. Nous utilisons l'ADN hautement polymérisé (3), extrait de thymus de veau (viscosité intrinsèque $[\eta] = 5\,000$ ml/g, N/P = 1,64).

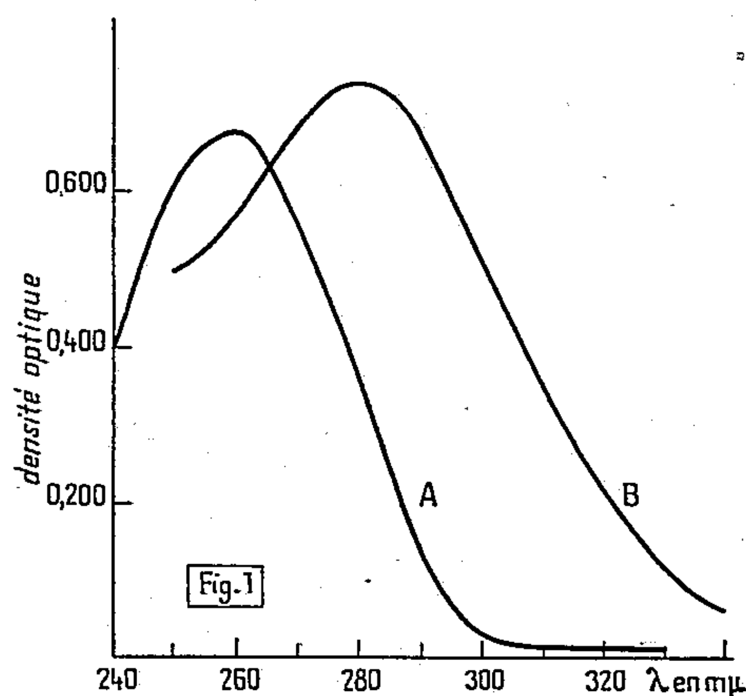
L'examen des courbes de la figure 1 montre que la densité optique à 300 mμ est très faible pour l'ADN seul mais qu'elle devient considérable en présence de $HgCl_2$. Dans la suite de ce travail, nous considérerons des solutions (ADN + $HgCl_2$) dans le tampon phosphate 0,05 M, pH 7,1. Nous calculerons dans chaque cas la grandeur $\Delta_{300} = d_{300} - d'_{300}$, différence entre d_{300}, densité optique à 300 mμ de la solution, mesurée sous 1 cm, et d'_{300}, densité optique que cette même solution aurait à 300 mμ sous 1 cm s'il ne se produisait aucune réaction entre l'ADN et le chlorure mercurique.

Étude des variations de Δ_{300} *pour une concentration donnée en* $HgCl_2$ *et une concentration variable en ADN.* — Nous fixons la concentration molaire ($HgCl_2$) du chlorure mercurique à 4.10^{-5} M, 8.10^{-5} M et 12.10^{-5} M, successivement, et pour chacune de ces valeurs, nous faisons varier la concentration (*nucléotide*) en acide nucléique : (*nucléotide*) représentant la concentration molaire en nucléotide (que nous calculons par le phosphore). Nous obtenons ainsi les trois courbes I, II, III de la figure 2.

Dans tout notre travail, les concentrations (*nucléotide*) et ($HgCl_2$) ont été choisies dans des intervalles tels que nos solutions soient stables.

Chacune des courbes de la figure 2 présente une allure caractéristique avec une branche ascendante presque rectiligne, puis un maximum très peu marqué vers les abscisses croissantes suivi enfin d'un plateau horizontal, de très peu inférieur. Les trois courbes sont homothétiques et dans des rapports égaux à ceux des concentrations.

Ces faits nous amènent à considérer que la grandeur Δ_{300} *est proportionnelle à la quantité de moles de* Hg″ *par litre engagées dans le complexe.*



Spectres de l'ADN en l'absence (A) et en présence (B) de $HgCl_2$, dans le tampon phosphate 0,05 M, pH 7,1. La concentration en ADN est (*nucléotide*) = 10^{-4} M. Pour le spectre B ($HgCl_2$) = $2,5 . 10^{-3}$ M, le blanc spectrophotométrique étant constitué par une solution ($HgCl_2$) = $2,5 . 10^{-3}$ M dans le tampon.

En appliquant la loi de Beer, il nous est possible de calculer la grandeur ε_{300} (Hg″) qui représente la valeur de Δ_{300} pour une concentration en complexe équivalant à une mole par litre de Hg″ fixée sur l'ADN.

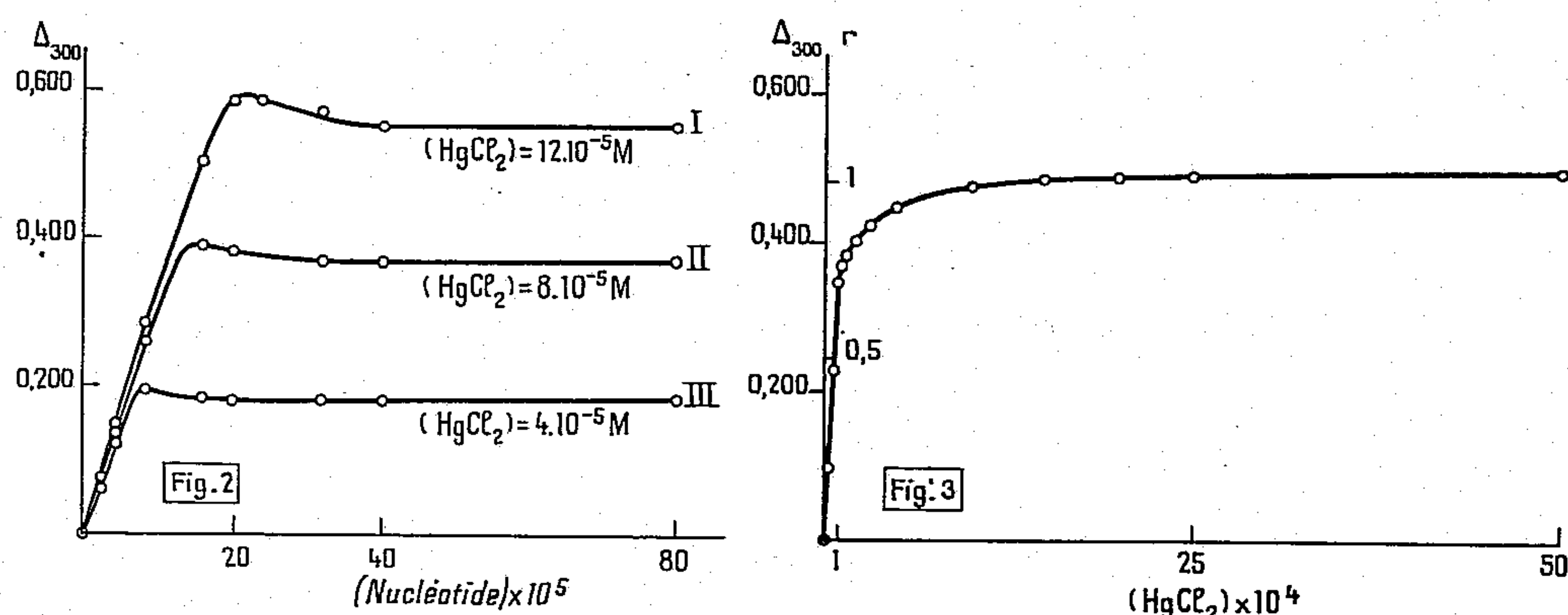


Fig. 3. — Variations de Δ_{300} et de r (nombre de moles de Hg″ fixées par mole de nucléotide) en fonction de ($HgCl_2$). (*nucléotide*) = 10^{-4} M.

Le calcul est fait en utilisant la valeur maximale de Δ_{300} sur chacune des courbes I, II, III, il donne respectivement 4 850, 4 870, 4 850.

Nous prendrons

(1) $$\varepsilon_{300}(\text{Hg}'') = 4\,850.$$

Étude de la fixation de Hg″ *dans une solution de concentration donnée en ADN et de concentration variable en* $HgCl_2$. — Nous considérons des solutions d'ADN de concentration (*nucléotide*) = 10^{-4} M dans du tampon. Nous augmentons progressivement la concentration ($HgCl_2$).

Dans chaque cas, il nous est possible de calculer le nombre r de moles de Hg'' fixées par mole de nucléotide; de (1), on tire

$$r = \frac{\dfrac{\Delta_{300}}{\varepsilon_{300}(Hg'')}}{(\textit{nucléotide})} = \frac{\Delta_{300}}{0,485}.$$

La courbe de la figure 3 représente Δ_{300} et r en fonction de ($HgCl_2$). Elle montre que le nombre r tend vers une limite égale à 1,0 lorsque ($HgCl_2$) augmente indéfiniment. L'acide désoxyribonucléique peut donc fixer au maximum 1 mole de Hg'' par mole de nucléotide. D'autre part, nous avons fait une observation intéressante du point de vue de la nature des liaisons ADN—Hg'' : une solution d'adénine change de spectre ultraviolet lorsqu'on y ajoute du $HgCl_2$, le maximum d'absorption passant de 260 à 300 mμ. Sans doute, pouvons-nous y voir l'indication que des bases azotées sont impliquées dans la fixation de Hg'' par l'ADN, comme elles le sont dans la fixation d'ions Mg^{++}, étudiée par Zubay et Doty ([4]), ([5]).

Enfin, dans des recherches en cours, nous constatons que des traitements qui dénaturent l'ADN modifient sensiblement son comportement vis-à-vis de $HgCl_2$.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlle J. Bordé.

(2) S. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2238.

(3) Nutritional Biochemicals Corporation.

(4) G. Zubay et P. Doty, *Biochim. Biophys. Acta*, 23, 1958, p. 47.

(5) G. Zubay, *Biochim. Biophys. Acta*, 32, 1959, p. 233.

(*Centre de Recherches de Biochimie et Physiologie cellulaires, 16 bis, avenue Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine*).

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur la présence, dans les filtrats de culture du staphylocoque, d'une enzyme lysant le jaune d'œuf.* Note (*) de MM. **Rémy Richou**, **Claude Quinchon** et **Jean Pantaléon**, présentée par M. Gaston Ramon.

Le fait que certains staphylocoques élaborent une enzyme ayant la propriété de lyser le jaune d'œuf (1) nous a conduits à rechercher simultanément, dans les filtrats de culture du Staphylocoque, la présence de cette enzyme, de l'hémolysine α et de la gélatinolysine.

Pour évaluer le pouvoir lytique des toxines staphylococciques vis-à-vis du jaune d'œuf, nous avons employé une méthode de diffusion en gélose *dont l'intérêt pratique ne saurait échapper.*

La gélose utilisée est celle de Mac Lund (modifiée par Colmer). A 100 ml du milieu de base, fondu et ramené à 50-55°, on incorpore 10 ml d'une suspension de jaune d'œuf (20 g de jaune d'œuf émulsionné dans 17 ml d'eau physiologique). Cette gélose est alors répartie, à raison de 20 ml par boîte, dans des boîtes de Petri, parfaitement plates, de 10 cm de diamètre. On pratique, dans la gélose, des cupules de 8 mm de diamètre avec un emporte-pièce métallique. On dépose, dans ces cupules, sous le volume de 1/20e de millilitre, la toxine staphylococcique pure, diluée au 1/3, 1/10e, 1/30e, 1/50e, 1/100e, 1/300e, 1/500e, etc.

Les boîtes de Petri sont placées, pendant 24 h, à l'étuve à 45° (température à laquelle l'action enzymatique est maximale). On fait alors la lecture des réactions qui, lorsqu'elles sont positives se traduisent par un *halo d'éclaircissement* autour des cupules.

Si, par exemple, la toxine diluée au 1/100e donne un halo d'éclaircissement, alors que diluée au 1/300e elle n'en donne plus, nous dirons qu'elle titre, au millilitre, plus de 100 et moins de 300 unités lytiques pour le jaune d'œuf (2).

Le tableau I résume certains des résultats obtenus.

L'ensemble de nos résultats permet certaines déductions. Cultivés, pendant 7 jours à 37°, en milieu à base de digestion papaïnique de viande de cheval (G. Ramon) et sous atmosphère de 80 % d'air et de 20 % de CO_2, certains staphylocoques élaborent un principe lytique pour le jaune d'œuf, qui diffuse dans le milieu de culture et se retrouve dans la toxine, après filtration.

Parmi les souches donnant des toxines fortement hémolytiques et gélatinolytiques, les unes (D, U, W) se montrent incapables de produire le principe lytique pour le jaune d'œuf, alors que les autres (B, P, S, H) produisent également des quantités importantes de ce principe. Quant aux souches qui n'élaborent que de faibles quantités d'hémolysine, elles

ne produisent que peu de principe lytique. Pour une même souche, le taux en principe lytique dans la toxine qu'elle élabore est, dans l'ensemble, en rapport avec le taux d'hémolysine α.

TABLEAU I.

N° de la toxine.	Souche de staphylocoque.	Pouvoir lytique pour le jaune d'œuf (en unités).	Pouvoir hémolytique.		Pouvoir gélatinolytique (en unités).
			Dose test hémolytique.	Dose minimale hémolytique.	
2055.......	B	+1 000 —3 000	+0,15 —0,20	1/1 000	+ 1 — 3
2056.......	B	+ 100 — 300	+0,20 —0,25	1/ 600	—1
2106.......	B	+ 3 — 10	+0,40	+1	—1
2107.......	B	+ 3 — 10	+0,40	+1	+ 1 — 3
2110.......	D	—1	+0,07 —0,10	1/1 000	+10 —15
1068.......	P	+ 500 — 800	+0,05 —0,07	1/2 000	+ 7 —10
1070.......	P	+ 500 — 800	+0,05 —0,07	1/2 000	+10 —15
2059.......	P	+ 100 — 300	+0,12 —0,15	1/1 100	+ 7 —10
2060.......	P	+ 100 — 300	+0,05 —0,07	1/2 000	+ 7 —10
2111.......	LT	—1	+0,40	1/ 200	+ 1 — 2
2124.......	O	+ 1 — 3	+0,40	1/ 80	—1
2114.......	53	+ 10 — 30	+0,40	1/ 40	—1
2113.......	U	—1	+0,12 —0,15	1/1 000	+ 2 — 3
2112.......	H. B.	—1	+0,40	1/ 200	—1
1085.......	W	+ 1 — 10	+0,07 —0,10	1/1 800	+ 7 —10
1090.......	W	+ 1 — 10	+0,12 —0,15	1/1 000	+ 1 — 3
1091.......	W	+ 1 — 10	+0,12 —0,15	1/1 000	—1
2080.......	W	+ 1 — 10	+0,20 —0,25	1/ 600	+15 —20
2097.......	W	—1	+0,30 —0,40	1/ 300	+ 1 — 3
2104.......	W	—1	+0,20 —0,25	1/ 700	+ 2 — 3
2108.......	W	+ 3 — 10	+0,40	1/ 40	+30
2109.......	W	—1	+0,40	1/ 200	+20 —30
2066.......	S	+ 100 — 300	+0,20 —0,25	1/ 700	+20 —30
2137.......	S	—1	+0,40	+1	3
2069.......	H	+ 500 — 800	+0,20 —0,25	1/ 600	—1
2068.......	H	+ 300 — 500	—0,05	1/2 000	+20 —30
2140.......	H	+ 30 — 50	+0,25 —0,30	1/ 900	—1
2126.......	18	—1	+0,40	1/ 40	+ 1 — 3
2127.......	21	+ 10 — 30	+0,40	1/ 200	—1
2128.......	27	+ 30 — 100	+0,40	1/ 200	—1
2130.......	39	—1	+0,40	1/ 20	—1
2132.......	42	+ 3 — 10	+0,40	1/ 200	—1
2133.......	52	+ 1 — 3	+0,40	1/ 40	—1
2135.......	57	+ 100 — 300	+0,25 —0,30	1/ 900	—1
2139.......	86	+ 10 — 30	+0,40	1/ 200	—1
2138.......	532	+ 10 — 30	+0,40	1/ 400	—1

Il semble donc que seules les toxines fortement hémolytiques renferment un principe lytique pour le jaune d'œuf. Toutefois, une toxine peut être très hémolytique et ne contenir que de faibles quantités de ce principe.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) *Cf.* par exemple, O. ANDREONI, *Boll. Ist. Sieroterapico Milanese*, 37, 1958, p. 155. On trouvera, dans cet excellent Mémoire, une importante bibliographie.

(2) Cette méthode, *qui peut être utilisée pour étudier les propriétés enzymatiques des filtrats de culture de multiples germes* et pour titrer certaines antitoxines telles que l'anti-streptolysine, par exemple, nous a également permis de mettre en évidence, dans divers sérums sanguins, la présence d'un principe capable d'inhiber les propriétés lytiques, pour le jaune d'œuf, de la toxine staphylococcique.

Il suffit de préparer des mélanges renfermant 1 ml de toxine diluée, de telle sorte qu'elle contienne au millilitre un nombre déterminé d'unités lytiques, et 1 ml de sérum pur ou dilué au 1/3, 1/10e, 1/30e, 1/50e, etc. Après 1 h de contact, à la température du laboratoire, ces divers mélanges sont répartis, sous le volume de 1/20e de millilitre, dans les cupules. Après 24 h à l'étuve à 45°, on constate que certains des mélanges — dans lesquels le pouvoir lytique de la toxine a été neutralisé par le sérum — ne donnent plus de halo d'éclaircissement.

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 25 m. R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'octobre 1959.

(*Suite et fin.*)

The American Academy of Arts and Sciences. Boston, Mass., 1959; 1 fasc. 23 cm.

The Francis Amory Prizes of the American Academy of Arts and Sciences for advances in the management of disorders of the human reproductive system. The Amory Prize lectures by Charles Huggins, Terence Mullin. Boston, 1958; 1 fasc. 23 cm.

Till Cartesius ikonografi, av. Johan Nordström. Uppsala, Lychnos, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Universidad de La Habana. *Informacion general*, Departamento de Informacion e Intercambio cultural, s.d.; 1 fasc. 23,5 cm.

Instituto de tecnologia y quimica de la Facultad de ingenieria y agrimensura de Montevideo. *Particulas y antiparticulas*, por G. E. Villar. Apartado del Vol. VI, nº 14, 1958 del *Boletin de la Facultad de ingenieria y agrimensura.* Montevideo, Uruguay, 1959; 1 fasc. 24 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 NOVEMBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Massy, Seine-et-Oise, le 18 novembre, de M. **Paul Lebeau**, Membre de la Section de Chimie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Georges Chaudron.**

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Ministre des Finances et des Affaires économiques** informe l'Académie que, conformément au vœu qu'elle a émis, il sera frappé une pièce de 20 centimes et non de 25.

M. **H. Galabert** signale qu'il a créé, sous les auspices de la Société française d'Astronautique, un prix de 500 000 F (5 000 NF) qui sera décerné en 1960 à l'auteur de travaux originaux intéressant l'astronautique.

L'Académie est informée :

— de l'organisation à Houston, Texas, d'un Comité constitué par les **Directeurs des Instituts de Recherches sur le Cancer aux États-Unis,** dans le but d'échanger les découvertes qui pourraient être faites entre ces différents Instituts et d'en diffuser les informations;

— de l'**Exposition de photographies aériennes de l'Institut Géographique National**, qui aura lieu au siège de la Société française de Photographie du 20 novembre au 3 décembre 1959;

— du **IIIe Congrès international de la détergence**, qui se tiendra à Cologne, Allemagne, du 12 au 17 septembre 1960.

Le Directeur des **Expéditions polaires françaises** (Missions Paul-Émile Victor) adresse à l'Académie le *Catalogue général* des publications de ect Organisme, quelques tirages à part de Notes parues dans les *Comptes rendus* sur la Physique du Globe et les Ouvrages suivants : 1° *Terre Adélie, Groenland* 1947-1955. *Bibliographie.* 2° *Terre Adélie* 1951-1953. *Gravimétrie. Compte rendu général*, par Pierre Stahl. 3° *Liaison gravimétrique France-Terre Adélie*, par Pierre Stahl. 4° *Groenland* 1948-1949-1950. *Astronomie — Nivellement géodésique sur l'Indlandsis. Nouveau Calcul*, par Louis Tschaen.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Léon Flavien. *Nouvelles Tables numériques pour les fonctions usuelles de l'analyse.* (Deuxième édition.)

2° *Drugs and Autonomic Conditioning. The effects of Amphetamine and Chlorpromazine on the Simultaneous Conditioning of Pupillary and Electrodermal Response Elements*, by Ingmar Dureman (Thèse, Uppsala).

3° Central National Council for Applied Scientific Research in the Netherlands. *Organisatie T. N. O.* (Tœgepast-natuurwetenschappelijk Onderzœk).

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Maurice Collignon** est élu Correspondant pour la Section de géologie en remplacement de M. *Gaston Delépine*, élu Membre non résidant.

M. **Pierre Pruvost** est adjoint à la délégation précédemment désignée pour représenter l'Académie aux Cérémonies du Cinquantenaire de l'**Université d'Alger**, qui auront lieu du 2 au 4 décembre 1959.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

M. **Roger Heim**, à la Cérémonie organisée par l'Institut des Hautes Études de l'Amérique Latine, le 25 novembre, en hommage à la mémoire de **Alexandre de Humboldt**, à l'occasion du centième anniversaire de la mort de celui-ci;

M. **Maurice Fontaine**, au **IIe Congrès international de Bioclimatologie**, qui aura lieu à Londres, du 5 au 10 septembre 1960.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

BIOMÉTRIE. — *Recherche des affinités du genre* Atlantidium (*Crustacés; Isopodes terrestres*) *par l'emploi de méthodes biométriques.* Note (*) de MM. **Albert Vandel** et **Jean Matsakis**.

Nous avons signalé, dans une Note précédente ([1]), les raisons pour lesquelles il nous a paru utile d'avoir recours aux méthodes biométriques pour fixer les affinités réelles de certaines unités systématiques, familles, genres ou espèces. Ces méthodes apportent aux biologistes des données numériques qui permettent d'orienter vers une solution probable des problèmes que la seule étude morphologique est incapable de résoudre. Mieux encore, elles permettent parfois de mettre en lumière des relations demeurées insoupçonnées jusqu'au moment de l'emploi des procédés numériques.

Le genre Atlantidium *et ses affinités.* — L'un de nous ([2]) s'était déjà efforcé de rechercher, par les voies de la méthode morphologique classique, les affinités d'un remarquable type d'Isopode terrestre, propre à l'archipel madérien : le genre *Atlantidium*. Cet Oniscoïde répond au « type volvationnel exoantenné », c'est-à-dire à un mode d'enroulement (volvation) qui comporte le reploiement de l'antenne à l'extérieur du corps. Chez *Atlantidium*, l'antenne se reploie à l'intérieur d'une profonde gouttière qui intéresse le côté du céphalon et la région pleurale du premier péréionite.

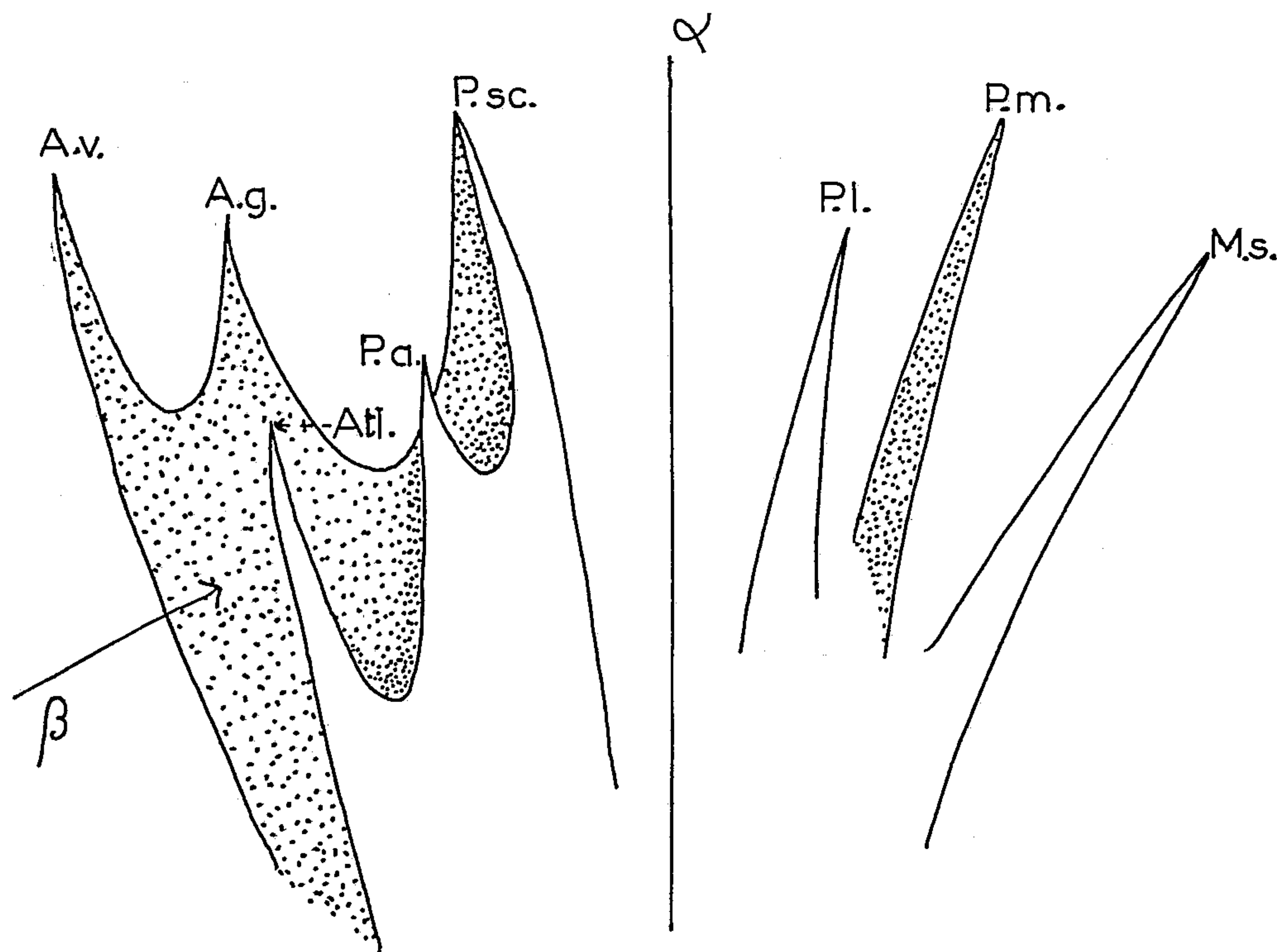
Nous avions signalé, dans notre première Note ([2]), les remarquables ressemblances morphologiques que l'on relève entre les représentants du genre *Atlantidium*, et un Porcellion propre à Madère, le Porcellion des Lauriers (*Porcellio atlantidum* Paulian de Félice). En particulier, la similitude des caractères sexuels mâles de ces deux types d'Oniscoïdes ne peut manquer d'impressionner l'isopodologue. C'est pourquoi nous pensions trouver dans *Porcellio atlantidum* la souche qui a donné naissance au genre *Atlantidium*.

Il nous a été donné d'observer, au cours de notre second séjour (1959) à Madère, des exemplaires vivants d'*Atlantidium barretoi* Arcangeli, se déplaçant entre les rides de l'écorce de très vieux Tils (*Ocotea fœtens* Benth.) ([3]). Ces Isopodes qui, lorsqu'ils sont enroulés, présentent l'aspect d'un fruit de Gratteron (*Galium aparine* L.), sont si semblables, lorsqu'ils se déroulent et se déplacent, à *Porcellio atlantidum* qu'on est porté à les confondre. Par ailleurs, *Porcellio atlantidum* présente, lorsqu'on le saisit, une attitude réflexe très caractéristique; il se recourbe en arc de cercle, manifestant ainsi une tendance très nette à la volvation.

Aussi frappantes que puissent paraître ces ressemblances, il nous a

paru nécessaire d'éprouver la valeur de ces impressions et de ces intuitions par la méthode biométrique à laquelle nous avions eu recours pour fixer les affinités des genres et des espèces de la famille des *Porcellionidæ* (1).

Les espèces étudiées. — Nous avons confronté huit espèces différentes sur lesquelles ont été effectuées des mesures. Ce sont : cinq espèces de *Porcellionidæ*, *Metoponorthus sexfasciatus* Budde-Lund, *Porcellio monticola* Lereboullet, *P. lævis* Latreille, *P. scaber* Latreille et *P. atlantidum* Paulian de Félice; un représentant de la famille des *Atlantidiidæ* : *Atlantidium*



mateui Vandel; et deux espèces de la famille des *Armadillidiidæ* : *Armadillidium granulatum* Brandt et *A. vulgare* (Latreille).

Ces huit espèces sont désignées sur la figure par les abréviations suivantes : M. s.; P. m.; P. l.; P. s.; P. a.; Atl.; A. g.; A. v.

Les parties du corps choisies comme éléments de comparaison. — Il convient, dans une étude fondée sur la confrontation de données numériques, de soigneusement choisir les éléments de comparaison. Nous nous sommes adressés, tout comme dans l'étude que nous avons consacrée aux relations entre différents types de *Porcellionidæ* (1), aux dimensions des péréiopodes et de leurs articles. Ce sont elles qui nous ont fourni les données les plus significatives, c'est-à-dire celles qui font le mieux ressortir les différences entre les divers types considérés et qui fournissent les résultats les plus cohérents.

La confrontation des longueurs et des largeurs des différents segments

du corps (péréionites et pléonites) présente une valeur bien moindre au point de vue de la recherche des affinités phylétiques. La conformation des segments du corps est, en effet, fortement influencée par l'acquisition d'une morphologie volvationnelle. On sait que la forme volvationnelle s'est développée dans de très nombreuses lignées phylétiques d'Oniscoïdes, entraînant les mêmes transformations structurales. C'est pourquoi la confrontation des valeurs numériques relatives aux segments du corps aboutit simplement à opposer les formes volvationnelles à celles qui ont conservé la forme normale.

Nous avons écarté également, dans la présente étude, les mesures portant sur l'antenne et ses articles successifs. Tout d'abord parce que cet appendice subit des variations considérables au cours de la croissance; et, d'autre part, en raison du dimorphisme sexuel antennaire propre à la plupart des Porcellions madériens.

En bref, nous nous sommes limités à la comparaison des péréiopodes I, II, VI et VII (et, éventuellement, IV).

Techniques et représentation graphique des résultats. — Comme il nous a paru intéressant de traduire nos résultats en une représentation graphique, nous avons fait appel à la méthode d'analyse en facteurs, ou composantes, des coefficients de corrélation calculés entre séries de « profils » relatifs aux péréiopodes. Nous avons appliqué la technique de Hotelling qui nous a paru préférable à l'analyse centroïde, encore que celle-ci mérite d'être retenue dans d'autres cas. Les calculs ont été effectués par le Laboratoire de Statistique de la Faculté des Sciences de Toulouse, à l'aide de l'ordinateur IBM 650 du Centre de Calcul numérique.

Dans la figure ci-jointe, les points représentatifs sont répartis dans un espace à trois dimensions; autrement dit, cette figure traduit les résultats obtenus en retenant trois facteurs secondaires. Ce nombre est suffisant pour restituer les coefficients de corrélation à moins de 1 % près.

Les résultats de l'analyse biométrique. — Les résultats qui ont été obtenus grâce à la méthode qui vient d'être rappelée sont condensés dans la figure ci-jointe. En voici un bref commentaire :

1° Une dichotomie de premier ordre sépare les genres *Metoponorthus* et *Porcellio*.

2° Une dichotomie de premier ordre également (α) sépare *Porcellio lævis* et *P. monticola* des autres espèces considérées et, en particulier, de *P. scaber*. Ce qui confirme l'hétérogénéité du genre *Porcellio*, reconnue déjà antérieurement [1]; ainsi que la position fort isolée qu'occupent les Porcellions constituant le « Groupe atlantique ».

3° De la branche correspondant à *P. scaber* se détachent deux rameaux, tout d'abord divergents, mais qui, vers leurs extrémités, ont tendance à légèrement converger. L'un de ces rameaux conduit au type *Armadillidium*; l'autre, au type *Atlantidium*. Ces deux rameaux sont sensiblement perpendiculaires à l'axe défini par les positions de *P. lævis* et de *P. monticola*.

Il s'agit là d'une dichotomie de second ordre (β), représentée sur la figure par deux plans différents (l'un figuré en blanc, l'autre en pointillé).

Les données numériques nous apportent ainsi une donnée du plus grand intérêt, en nous montrant qu'il convient de rechercher parmi les Porcellions du groupe atlantique l'origine des deux familles des *Armandillidiidæ* et des *Atlantidiidæ*. Toutes deux sont nées du stock porcellionien atlantique à partir duquel elles ont évolué suivant des voies divergentes.

4° *Porcellio atlantidum* occupe une position intermédiaire entre *P. scaber* et *Atlantidium*. Ainsi, la confrontation des données numériques confirme très exactement les inductions plus ou moins intuitives que nous avions formulées en suite de nos observations morphologiques. Il convient d'ailleurs de remarquer que les coefficients de corrélation particulièrement élevés pour les péréiopodes postérieurs de *Porcellio atlantidum* et d'*Atlantidium* indiquent, chez la première espèce, une tendance à acquérir le type volvationnel.

5° La position occupée sur la figure par les huit espèces envisagées correspond à un ordre « logique ». Les espèces qui figurent sur la moitié droite de la représentation graphique correspondent aux types les moins spécialisés. Celles qui sont inscrites sur la moitié gauche sont des formes volvationnelles, ou à tendance volvationnelle (*Porcellio atlantidum*). Cette figure traduit donc cette tendance de groupe, caractéristique des Oniscoïdes, qui les porte à acquérir une morphologie volvationnelle.

Conclusion. — L'intérêt des données obtenues par la méthode biométrique réside non seulement dans l'exacte confirmation de nos inductions phylogéniques, mais encore, en ce qu'elles établissent la réalité d'une évolution orthogénétique transformant le type porcellionien normal en une forme volvationnelle.

Comme *Porcellio atlantidum*, tout comme le genre *Atlantidium*, sont propres à Madère, nous pouvons affirmer que cette évolution s'est déroulée sur l'ancien domaine madérien, territoire certainement plus étendu que l'île actuelle, mais déjà détaché du socle ibérique et du massif bético-rifain. Le terme de cette évolution qui s'est déroulée sur une terre complètement isolée, est le genre *Atlantidium*. Cette évolution s'est déroulée tout à fait indépendamment de l'évolution armadillidienne qui, elle, s'est accomplie dans le cadre méditerranéen. *Atlantidium* est une forme volvationnelle hautement spécialisée, pourvue de dispositifs de coaptation aussi complexes et aussi parfaits que les systèmes d'engrenage propres aux *Armadillidiidæ*, mais ils sont construits sur un modèle différent (type exoantenné et non endoantenné).

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) A. Vandel et J. Matsakis, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 336.

(2) A. Vandel, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 773.

(3) A. Vandel, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 593.

(*Laboratoire de Statistique et Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Convexité et connexité linéaire.* Note de M. **André Marchaud**, présentée par M. Paul Montel.

L'objet de la présente Note est d'étendre, au cas d'un espace projectif à n dimensions, les résultats énoncés pour $n < 4$, dans une Note antérieure publiée sous le même titre [1]. Ces résultats avaient été déduits pour $n = 3$, d'une propriété remarquable des morceaux de surfaces du second ordre au sens large représentables par des équations $z = f(x, y)$, où f est définie sur un domaine convexe du plan des (x, y) : un tel morceau de surface fait partie de la frontière d'un corps convexe ou bien est situé sur une vraie quadrique réglée [2]. Une méthode globale plus directe permet l'étude complète du cas général.

Dans un espace projectif à n dimensions E_n, un ensemble est *linéairement connexe* si, quels que soient deux points donnés de l'ensemble, l'un au moins des deux segments ouverts qu'ils déterminent sur la droite qui les joint appartient à l'ensemble. Un ensemble réduit à un point sera considéré comme linéairement connexe. Le complémentaire d'un ensemble linéairement connexe l'est également. Si l'on convient d'appeler : ensemble *plat* dans E_n, tout ensemble situé dans une multiplicité linéaire à $n-1$ dimensions, l'essentiel de la généralisation annoncée peut se résumer dans l'énoncé suivant :

Si deux ensembles complémentaires dans un espace projectif à n dimensions ($n > 1$) sont l'un et l'autre non plats et linéairement connexes, ou bien les fermetures des deux ensembles sont des domaines convexes dégénérés et leur frontière commune est un système de deux multiplicités linéaires à $n-1$ dimensions, ou bien une seule des fermetures est un domaine convexe dégénéré ou non, ou bien la frontière commune est une quadrique réglée à $n-1$ *dimensions, dégénérée ou non.*

Pour plus de précision, quelques développements sont nécessaires.

Tout d'abord, on voit aisément qu'un ensemble non plat linéairement connexe contient nécessairement des points intérieurs. Soient A_n et B_n deux tels ensembles complémentaires dans E_n. Désignons par A_n^i et B_n^i leurs intérieurs respectifs, et par F_n le complémentaire de leur somme. Les fermetures respectives de A_n et B_n, soient $\overline{A}_n$ et $\overline{B}_n$, sont $A_n^i + F_n$ et $B_n^i + F_n$. De plus, l'ensemble fermé F_n est la frontière commune à A_n

et B_n. C'est aussi celle de chacune des fermetures. Les ensembles A_n^i et B_n^i sont linéairement connexes.

Soit L_p, une multiplicité linéaire à p dimensions ($1 < p < n - 1$). Dire que L_p est *extérieure* à l'un des ensembles complémentaires et *intérieure* à l'autre a un sens évident. Si les traces de B_n^i et de F_n sur L_p ne sont vides ni l'une ni l'autre, celle de A_n^i l'étant, on dira que L_p est une multiplicité d'*appui* à A_n, ou à A_n^i, ou à $\overline{A}_n$. Enfin, L_p sera qualifiée de *sécante* si elle contient des points de A_n^i et de B_n^i. Les multiplicités linéaires sécantes possèdent une propriété fondamentale. Soit $\mathcal{L}_p$ l'une d'elles (à p dimensions). Désignons par $\mathcal{A}_p$ et $\mathcal{B}_p$ les traces de A_n et B_n sur $\mathcal{L}_p$, par $\mathcal{A}_p^i$ et $\mathcal{B}_p^i$, les intérieurs dans $\mathcal{L}_p$, de $\mathcal{A}_p$ et $\mathcal{B}_p$, et enfin par $\mathcal{F}_p$ le complémentaire dans $\mathcal{L}_p$ de leur somme. La trace de A_n^i sur $\mathcal{L}_p$ est certainement contenue dans $\mathcal{A}_p^i$, mais rien ne permet d'affirmer *a priori* qu'elle lui est identique. Ne pourrait-il pas, en effet, y avoir au voisinage d'un point de $\mathcal{A}_p^i$, à l'extérieur de $\mathcal{L}_p$, des points de B_n^i ? La propriété en question exprime qu'il n'en est rien. D'une manière précise : les traces respectives de A_n^i, B_n^i, F_n sur $\mathcal{L}_p$ sont : $\mathcal{A}_p^i$, $\mathcal{B}_p^i$, $\mathcal{F}_p$.

Un point de F_n par lequel on ne peut mener aucune droite sécante est un point *singulier*. Nous distinguerons deux cas suivant que F_n est ou non dépourvu de points singuliers, en adoptant pour les domaines convexes non dégénérés à n dimensions dans E_n la définition suivante : ensemble fermé, non plat, sans point aucun sur une certaine multiplicité linéaire à $n - 1$ dimensions.

1° F *est sans point singulier.*

Si $n = 1$, la frontière se réduit à deux points et les fermetures sont de même nature : segments fermés, ou si l'on veut : domaines convexes non dégénérés à une dimension.

Si $n = 2$, les deux fermetures sont de natures différentes : l'une d'elles seulement est un domaine convexe non dégénéré à deux dimensions. La frontière est un *ovale.*

A partir de $n = 3$, les choses se modifient. Si F_n ne contient aucune droite, l'une des fermetures et une seule est un domaine convexe non dégénéré à n dimensions. Dans le cas contraire, F_n est une quadrique réglée à $n - 1$ dimensions, non dégénérée. Les deux fermetures sont de même nature.

2° F *possède un ou plusieurs points singuliers.*

Les points singuliers remplissent une multiplicité linéaire Λ_q, à q dimensions ($0 \leqq q \leqq n - 2$) se réduisant à un point si q est nul. De plus, si $[\Lambda_q, \mu]$ désigne la multiplicité linéaire à $q + 1$ dimensions déterminée par Λ_q et un point μ extérieur, tous les points de $[\Lambda_q, \mu]$ extérieurs à Λ_q, appartiennent à celui des ensembles disjoints : A_n^i, B_n^i, F_n sur lequel se trouve μ. Soit alors p l'entier défini par la relation $p + q + 1 = n$, et qui sera ici compris entre 1 et $n - 1$, bornes comprises. On sait qu'il existe

des multiplicités linéaires à p dimensions extérieures à Λ_q et que, si $\mathcal{L}_p$ désigne l'une d'elles, $[\Lambda_q, \mu]$ rencontre $\mathcal{L}_p$ en un point unique, lequel décrit une droite si μ en décrit une extérieure à Λ_q. De tout cela, il résulte que $\mathcal{L}_p$ est une multiplicité sécante dans laquelle la frontière n'a pas de point singulier. Représentons par $[\Lambda_q, \mathcal{E}]$ l'ensemble des multiplicités linéaires déterminées par Λ_q et les points d'un ensemble donné $\mathcal{E}$, situé dans $\mathcal{L}_p$. On voit que si l'on désigne par $\mathcal{A}_p^i$, $\mathcal{B}_p^i$, $\mathcal{F}_p$, $\overline{\mathcal{A}}_p$, $\overline{\mathcal{B}}_p$ les traces sur $\mathcal{L}_p$ de A_n^i, B_n^i, F_n, $\overline{A}_n$, $\overline{B}_n$, ces ensembles seront représentés respectivement par les notations

$$[\Lambda_q, \mathcal{A}_p^i]-\Lambda_q, \quad [\Lambda_q, \mathcal{B}_p^i]-\Lambda_q, \quad [\Lambda_q, \mathcal{F}_p], \quad [\Lambda_q, \overline{\mathcal{A}}_p], \quad [\Lambda_q, \overline{\mathcal{B}}_p].$$

Si $p = 1$, F_n se réduit à deux multiplicités linéaires à $n-1$ dimensions. Lorsque $\mathcal{F}_p$ est réglée (ce qui exige $p > 2$), F_n est une quadrique à $n-1$ dimensions, $n-p$ fois dégénérée. Quand $\overline{\mathcal{A}}_p$, par exemple est convexe, il est naturel de dire que $\overline{A}_n$ est un domaine convexe à $n-1$ dimensions $n-p$ dégénéré. Remarquons en terminant que ce qui caractérise les domaines convexes à n dimensions, c'est qu'ils admettent des multiplicités d'appui à $n-1$ dimensions.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2843.

(2) A. Marchaud, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, (3), 63, 1946, p. 108.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un problème de Gelfand et Shilov.*
Note de M. **Szolem Mandelbrojt**, présentée par M. Paul Montel.

Soient $\{M_n\}$ et $\{N_n\}$ $(n \geqq 0)$, deux suites positives, et désignons par $S = S(\{M_n\}, \{N_n\})$ la classe des fonctions f, indéfiniment dérivables sur R (la droite réelle), satisfaisant aux inégalités

$$|x^m f^{(n)}(x)| \leqq A k^n M_n h^m N_m \qquad (n \geqq 0,\ m \geqq 0,\ A = A_f,\ k = k_f,\ h = h_f).$$

Posons $L(r) = \operatorname{Sup}_m (m \log r - \log N_m)$ $(r > 0)$. La classe $S(\{M_n\}, \{N_n\})$ est identique à la classe $S(\{M_n\}, L)$ des fonctions indéfiniment dérivables satisfaisant aux inégalités $|f^{(n)}(x)| \leqq A k^n M_n e^{-L(a|x|)}$ $(a = a_f)$. Si $0 < \underline{\lim}\, N_p^{1/p} = c < \infty$, la classe S est l'ensemble des fonctions de $C\{M_n\}$ qui s'annulent pour $|x| \geqq c$. S est donc vide (c'est-à-dire, ne contient que la fonction identiquement nulle) si la classe $C\{M_n\}$ est quasi-analytique. Posons $\mu_0 = 1$, $\mu_n = M_{n-1}/M_n (n \geqq 1)$. Si $\Sigma \mu_n < \infty$, la classe $S(\{M_n\}, \{N_n\})$ n'est vide pour aucune suite $\{N_n\}$, avec $\underline{\lim}\, N_n^{1/n} > 0$.

Le problème suivant, qui s'impose dans la théorie des fonctions généralisées, a été explicitement posé dans le livre de Gelfand et Shilov [1].

Indiquer des conditions auxquelles doivent satisfaire les suites $\{M_n\}$ et $\{N_n\}$ *pour que la classe* S *ne soit pas vide.*

Il est clair, d'après ce que nous avons dit plus haut, que ce problème n'est distinct du problème de la quasi-analyticité que si $\Sigma \mu_n = \infty$. Shilov [2] a résolu ce problème lorsque $M_n = n^{\alpha n}$, $N_n = n^{\beta n}$, $\alpha > 0$, $\beta > 0$; d'après cet auteur, une condition nécessaire et suffisante pour que S ne soit pas vide est alors $\alpha + \beta \geqq 1$. Babenko [3] a donné, d'une part, des conditions suffisantes, et, d'autre part, des conditions nécessaires, pour que la classe $S(\{M_n\}, \{N_n\})$ ne soit pas vide. Ces conditions, certes intéressantes, nous paraissent difficiles à déchiffrer.

En imposant une condition supplémentaire aux $\mu_n (\mu_n = M_n/M_{n+1})$, à savoir la condition $\Sigma \mu_n^2 < \infty$, nous allons faire correspondre à chaque suite $\{M_n\}$, une fonction $A(x)$, telle que la classe $S(\{M_n\}, L)$ ne soit pas vide dès que $A(x) \geqq L(x)$ $(x > 0)$. Une fonction, non identiquement nulle, appartenant à $S(\{M_n\}, A)$ sera effectivement construite. Notre théorème contient comme cas particulier celui de Shilov correspondant aux suites $\{n^{\alpha n}\}$, $\{n^{\beta n}\}$ (c'est-à-dire que S n'est pas vide si $\alpha + \beta \geqq 1$).

Théorème. — *Soit* $\{M_n\}$ *une suite de nombres positifs* $(M_0 = 1)$; *posons* $\mu_n = M_{n-1}/M_n$ $(n \geqq 1)$, $\mu_0 = 1$. *Supposons que* $\Sigma \mu_n^2 < \infty$. *Soit* $\Delta(u) = 1$. *pour* $|u| < 1/2$; $\Delta(u) = 0$ *pour* $|u| \geqq 1/2$. *La limite*

$$\lim_{n=\infty} \frac{1}{2^{n+1} \mu_1 \mu_2 \ldots \mu_n} \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} dt \int_{-\mu_1}^{\mu_1} dt_1 \ldots \int_{-\mu_n}^{\mu_n} \Delta(x + t + t_1 + \ldots + t_n)\, dt_n$$

existe et représente une fonction $f(x)$ possédant les propriétés suivantes : $f(x)$ est non identiquement nulle, indéfiniment dérivable sur R, *et*

$$|f^{(n)}(x)| \leq M_n e^{-A(|x|)} \qquad (n \geq 0),$$

où

$$A(x) = \operatorname*{Sup}_{y\geq 0}\Big(xy - y \sum_{\mu_n y > 1} \mu_n - y^2 \sum_{\mu_n y \leq 1} \mu_n^2\Big) \qquad (x > 0).$$

On peut aussi écrire

$$|f^{(n)}(x)| \leq e^n M_n e^{-B(|x|)} \qquad (n \geq 0),$$

où

$$B(x) = \int_0^x m(y)\,dy \qquad (x > 0),$$

$m(y)$ étant la fonction inverse de la fonction $p(x) = (1/2)\int_0^x \Big(\sum_{\mu_n y \leq 2} \mu_n^2\Big)dy.$

La démonstration de ce théorème est essentiellement basée sur le fait que la transformée de Fourier de f est la restriction sur R de la fonction entière

$$F(z) = 4\frac{\sin^2\left(\frac{z}{2}\right)}{z^2}\prod \frac{\sin \mu_n z}{\mu_n z}.$$

Nous avons utilisé cette même construction d'une fonction f pour démontrer que la classe $C\{M_n\}$ n'est pas quasi-analytique si $\Sigma\mu_n < \infty$, déjà en 1942. [Cette dernière démonstration a été reproduite dans notre livre sur les Séries adhérentes ([4]).]

Notons, enfin, que le procédé et les calculs employés par Bang ([5]) pour démontrer que la condition $\Sigma\mu_n = \infty$ suffit (si $\mu_n \downarrow$) pour que $C\{M_n\}$ soit quasi-analytique, procédé basé sur la formule de Gontcharoff, généralisant celle de Taylor, permet d'affirmer que :

Soit $L(r)$ *une fonction croissante, et supposons que* $\Sigma\mu_n = \infty$. *Si, pour* $a_n = o\left(\sum_1^n \mu_s\right)$, *on a*

$$\operatorname*{Inf}_n\left(\sum_0^n \frac{M_k}{k!}a_n^k\right)e^{-L(a_n)} = 0,$$

toute fonction satisfaisant aux inégalités

$$|f^{(n)}(x)| \leq M_n e^{-L(|x|)} \qquad (n \geq 0),$$

est identiquement nulle.

Cette affirmation contient, comme cas particulier, la réciproque du théorème de Shilov, à savoir [*voir* ([2])] que $S(n^{\alpha n}, n^{\beta n})$ est vide si $\alpha + \beta < 1$.

([1]) Gelfand et Shilov, *Fonctions généralisées* (en russe), II, Moscou, 1958.

([2]) Shilov, *Doklady Acad. Sc. U. R. S. S.*, 102, 1955, p. 893-896.

([3]) Babenko, *Trudy de la Société mathématique de Moscou*, 5, 1956, p. 523-542.

([4]) Mandelbrojt, *Séries adhérentes. Régularisation des suites. Applications*, Gauthier-Villars, Paris, 1952.

([5]) Bang, *Om quasi-analytiske Funktioner Nyt Nordisk Forlag*, 1946, Copenhague.

ANALYSE MATHÉMATIQUE ET THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur certaines fonctions à caractère arithmétique*. Note de M. **Pierre Barrucand**, présentée par M. Henri Villat.

Soit

$$\theta(x)=\sum_{-\infty}^{+\infty} x^{n^2} \quad \text{et} \quad \theta^s(x)=[\theta(x)]^s=\sum_{n=0}^{\infty} r_s(n)\,x^n,$$

s étant supposé réel et positif. Quand s est entier $r_s(n)$ n'est autre que le « nombre de représentations de n comme somme de s carrés »; sinon la signification de $r_s(n)$ semble purement analytique.

On a, t étant réel et positif, — si

(1) $$R_s(t)=\sum_{n=0}^{\infty} r_s(n)\frac{t^n}{n\,!}, -$$

(1′) $$R_s(t)=\frac{1}{2\pi i}\int_A e^{tx}\theta^s\left(\frac{1}{x}\right)\frac{dx}{x}=\int_A X\,dx,$$

le contour A étant une boucle partant de $-\infty$ et y revenant après avoir contourné le cercle unitaire (o, 1) sans jamais y pénétrer, puisque celui-ci joue le rôle de « barrière » pour $\theta(x)$. Or le contour A peut être remplacé par un contour fermé qui entoure le cercle unitaire (o, 1) et qui peut même le frôler en certains points à condition que X reste sommable aux environs de ces points; tels sont -1 et $\exp(\pm i\pi/3)$.

En particulier, nous définirons le contour B par $\log x=\pi e^{i\omega}$ et $-\pi/2 \leq \omega \leq \pi/2$. B est la partie extérieure d'une courbe qui ressemble à un limaçon crunodal; il part de $-1-io$ et termine à $-1+io$, et

(1″) $$R_s(t)=\int_B X\,dx.$$

D'autre part, les fonctions de Bessel peuvent être définies par

$$\left(\frac{t}{k}\right)^{\frac{\nu}{2}} J_\nu(2\sqrt{kt})=\frac{1}{2\pi i}\int_A e^{tx}e^{-\frac{k}{x}}x^{-\nu-1}\,dx.$$

Si ν est entier, A peut être remplacé par un contour fermé.

Nous définirons de même

(2) $$J_\nu(t, k, \varphi)=\frac{1}{2\pi i}\int_{C(\varphi)} \exp\left(tx-\frac{k}{x}\right)x^{-\nu-1}\,dx.$$

Le contour C (φ) est la partie de circonférence unitaire (parcourue dans le sens direct) comprise entre $e^{-i\varphi}$ et $e^{+i\varphi}$, laissant donc o sur la gauche.

D'autre part, on a par la théorie des fonctions elliptiques

$$\theta(e^{-x}) = \sqrt{\frac{\pi}{x}}\,\theta\left(e^{-\frac{\pi^2}{x}}\right) \tag{3}$$

et partant

$$R_s(t) = \pi^{\frac{s}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \varphi^*_{\frac{s}{2}-1}(t, \pi^2 n), \tag{4}$$

avec

$$\varphi^*_s(t, k) = \frac{1}{2\pi i}\int_A e^{tx} \exp\left(-\frac{k}{\log x}\right) \log^{-s-1}(x)\,\frac{dx}{x} = \int_A Y\,dx \tag{5}$$

mais nous avons aussi

$$R_s(t) = \pi^{\frac{s}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_{\frac{s}{2}-1}(t, \pi^2 n) \tag{4'}$$

avec

$$\varphi_s(t, k) = \int_B Y\,dx. \tag{5'}$$

Il est d'ailleurs facile de vérifier directement que

$$\sum_0^{\infty} r_s(n)\left[\varphi^*_{\frac{s}{2}-1}(t, \pi^2 n) - \varphi_{\frac{s}{2}-1}(t, \pi^2 n)\right] = 0.$$

Or la fonction $\varphi_s(t, k)$ définie par (5′) est visiblement entière. Partant on a

$$\varphi_s(t, k) = \sum c_n \frac{t^n}{n!}, \tag{5''}$$

avec

$$c_n = \frac{1}{2\pi i}\int_B x^n \exp\left(-\frac{k}{\log x}\right) \frac{dx}{x \log^{s+1}(x)}. \tag{6}$$

Remplaçons x par $e^{\pi y}$ il vient

$$c_n = \frac{\pi^{-s}}{2\pi i}\int_{C\left(\frac{\pi}{2}\right)} e^{\pi n y} e^{-\frac{k}{\pi y}} y^{-s-1}\,dy = \pi \mathbf{J}_s\left(\pi n, -\frac{k}{\pi}, \frac{\pi}{2}\right). \tag{6'}$$

En rapprochant (5″) et (4′) il vient une formule extrêmement curieuse, *sorte de série singulière*

$$r_s(m) = \pi \sum_0^{\infty} r_s(n)\,\mathbf{J}_{\frac{s}{2}-1}\left(\pi m, \pi n, \frac{\pi}{2}\right). \tag{7}$$

Il est facile de voir que la série (7) est convergente.

D'ailleurs les « cols » correspondants à l'intégrale $\int \exp[tx - k/x]\,x^{-\nu-1}\,dx$ sont, quand k est nettement plus grand que t et ν, fort éloignés du contour $C(\pi/2)$, ce qui montre bien la décroissance des $j(t, \pi^2 n, \pi/2)$.

Des séries analogues à la série (7) peuvent être construites à partir de

diverses fonctions « elliptiques et modulaires ». On a en particulier des séries faciles à former pour $\sigma_{2n+1}(m)$ et $H_k(m)$ si

$$\sigma_n(m)=\sum_{d\mid m} d^n \qquad \text{et} \qquad H_k(m)=\sum_{d\mid m} \chi(d),$$

la sommation s'étendant, comme d'usage, aux diviseurs de m et les $\chi(d)$ étant des caractères réels *modulo* k à la condition que $\chi(k-1)=-1$ (¹); tel est le cas par exemple si $k=3$ ou $k=7$. Des Notes ultérieures préciseront certaines propriétés des fonctions $R_s(t)$ et $\mathbf{J}_s(t, k, \pi/2)$.

(¹) A. P. Guinand, *Ann. of Math. U. S. A.*, 42, 1941, p. 591-603.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Théorèmes ergodiques.*
Note de M. **André Régnier**, présentée par M. Georges Darmois.

Soit $\mathfrak{X}$ un espace vectoriel topologique localement convexe et un semi-groupe $T_s (s \in R^+$, ensemble des réels $\geq 0)$ de transformations linéaires continues de $\mathfrak{X}$ dans $\mathfrak{X}$. Nous supposerons, $\mathfrak{X}^*$ étant l'espace des fonctionnelles linéaires continues sur $\mathfrak{X}$, que pour chaque $x \in \mathfrak{X}$, chaque $x^* \in \mathfrak{X}^*$ et chaque intervalle (a, b) de R^+, on peut écrire

$$(1) \qquad \left\langle x^*, \int_a^b T_s x\, ds \right\rangle = \int_a^b \langle x^*, T_s x \rangle\, ds,$$

où $\int_a^b T_s x\, ds \in \mathfrak{X}$ et où l'intégrale du second membre est supposée exister au sens de Lebesgue. Nous poserons

$$(2) \qquad S_t x = \frac{1}{t} \int_0^t T_s x\, ds$$

et nous ferons l'hypothèse que pour chaque $x \in \mathfrak{X}$ et chaque $t \in R^+$:

$$(3) \qquad \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \int_0^t T_s (1 - T_t) x\, ds = 0.$$

Nous appellerons :

E l'ensemble des éléments ergodiques c'est-à-dire des x tels que $S_t x$ converge pour $t \to \infty$;

N l'ensemble des x tels que $\lim_{t \to \infty} S_t x = 0$;

F l'ensemble des points fixes de T_t;

V_x la variété linéaire fermée engendrée par les $T_t x$, $t \in R^+$;

P_x la fermeture topologique de l'ensemble des combinaisons linéaires finies $\Sigma \lambda_s T_s x$, $\Sigma \lambda_s = 1$;

W_x la fermeture topologique de l'ensemble des combinaisons linéaires finies $\Sigma \lambda_s T_s x$, $\Sigma \lambda_s = 0$.

E, N, F, V_x, W_x sont des variétés linéaires.

P_x est un plan parallèle à W_x et passant par x.

F, V_x, P_x, W_x sont fermés.

E, N, F, V_x, P_x, W_x, sont invariants.

Lemme. — W_x *est la fermeture topologique de* $N \cap V_x$.

Théorème 1. — *En supposant, pour un x donné,* $N \cap V_x$ *fermée on a :*

I. $x \in E \Leftrightarrow P_x \cap F \neq \emptyset \Leftrightarrow P_x \cap E \neq \emptyset$;

II. $x \in E$ et $x \notin N \Leftrightarrow V_x \cap F \neq 0 \Leftrightarrow V_x$ *contient un y tel que* $y \in E$ et $y \notin N$.

III. $x \in N \Leftrightarrow$ *les* $T_s x$ *n'appartiennent pas tous à un hyperplan du sous-espace* V_x.

Théorème 2. — *Si* $N \cap V_x$ *est fermée et si l'ordonné filtrant* $S_t x$ *possède une valeur d'adhérence alors* $x \in E$.

Corollaire 1. — Si $\mathfrak{X}$ *est le dual* $\mathcal{B}^*$ *d'un espace de Banach* $\mathcal{B}$, *si sa topologie est la* $\mathcal{B}$*-topologie, si* T_t *est l'adjoint d'un semi-groupe faiblement mesurable de contractions de* $\mathcal{B}$, *il suffira que* $N \cap V_x$ *soit fermée pour que* $S_t x$ *existe et* $\mathcal{B}$*-converge.*

Corollaire 2. — *Si* T_t *est un semi-groupe faiblement mesurable de contractions d'un espace de Banach* $\mathcal{B}$, *pour que tout* $x \in \mathcal{B}$ *soit ergodique au sens de la topologie forte il faut et il suffit que la variété* N^* *des éléments* x^* *de* $\mathcal{B}^*$ *tels que* $S_t^* x^*$ $\mathcal{B}$*-converge vers zéro soit* $\mathcal{B}$*-fermée.*

THÉORIE DES GRAPHES. — *Chemins et circuits hamiltoniens des graphes complets.* Note (*) de M. **Paul Camion**, présentée par M. Georges Darmois.

Les résultats qui suivent sont relatifs à l'existence et l'unicité de chemins hamiltoniens et à l'existence de circuits hamiltoniens de graphe complet.

Les notations sont celles de M. Berge [1].

Un graphe est défini par un ensemble X, dont les éléments x sont nommés sommets, et une application Γ de cet ensemble dans lui-même.

Arc : Tout couple $u=(x_i, x_j)$ tel que $x_j \in \Gamma x_i$; x_i est son extrémité initiale, x_j son extrémité terminale.

Chemin : Séquence d'arc telle que l'extrémité terminale de l'un d'eux est confondue avec l'extrémité initiale du suivant.

Circuit : Chemin tel que l'extrémité terminale du dernier arc de la séquence est confondue avec l'extrémité initiale du premier arc.

Chemin élémentaire : Chemin dont tout sommet appartient au plus à deux arcs.

Circuit élémentaire : Circuit dont tout sommet appartient à deux arcs.

Chemin hamiltonien : Chemin élémentaire μ tel que $x \in X \Rightarrow x \in \mu$.

Circuit hamiltonien : Circuit élémentaire ν tel que $x \in X \Rightarrow x \in \nu$.

Graphe complet : $(x_i, x_j) \notin U \Rightarrow (x_j, x_i) \in U$.

Graphe fortement connexe : Il existe un chemin allant de tout sommet à tout autre.

Fermeture transitive : $\hat{\Gamma} x = \{x\} \cup \Gamma x \cup \Gamma^2 x \cup \ldots \cup \Gamma^n x \ldots$

Arborescence de racine x_1 *:* Sous-ensemble d'arcs tel que x_1 n'est l'extrémité terminale d'aucun arc.

$x \neq x_1$, $x \in X \Rightarrow x$ est l'extrémité terminale d'un arc et un seul. Il n'existe pas de circuits.

Sommet pendant : Sommet de l'arborescence qui n'est l'extrémité initiale d'aucun arc.

Graphe total : S'il n'existe pas un chemin allant de x à y il en existe un allant de y à x.

1. Rappel. — Théorème de König. — *Si le graphe est complet, il existe un chemin hamiltonien* [1].

2. Théorème 1. — *Un graphe complet admet un chemin hamiltonien et un seul, si et seulement si il est sans circuit.*

Condition suffisante. — Deux chemins hamiltoniens définiraient deux permutations des n sommets qui différeraient au moins par une inversion il existerait donc un circuit.

Condition nécessaire. — Un circuit élémentaire $\mu_1 = [a_1, \ldots, a_i, \ldots, a_1]$ fournit deux chemins $\mu'_1 = [a_1, \ldots, a_i]$ et $\mu''_1 = [a_i, \ldots, a_1]$ permettant

de construire, par la méthode donnée dans la démonstration du théorème de König [1], deux chemins hamiltoniens différents.

COROLLAIRE. — *Une condition nécessaire et suffisante pour qu'un graphe sans circuit admette un chemin hamiltonien et un seul est qu'il soit total.*

THÉORÈME. — *Un graphe complet admet un circuit hamiltonien si et seulement si il est fortement connexe.*

Condition nécessaire : Évidente.

Condition suffisante :

a. Il existe un circuit élémentaire μ_1.

b. On adjoint tous les sommets possible à μ_1 qui devient μ_2. circuit élémentaire.

c. Soit $B \cup C$ l'ensemble des sommets non adjoints :

$b \in B$ s'il existe un arc allant de b à μ_2;

$c \in C$ s'il existe un arc allant de μ_2 à c.

On peut montrer que $B \cap C = \emptyset$.

d. B et C ne peuvent être vides que simultanément [2].

e. Il existe un arc allant de C à B, soit (c_i, b_j) [2].

f. $(a_h, a_{h+1}) \in \mu_2 \Rightarrow \begin{cases} (a_h, c_i) \in U, \\ (b_j, a_{h+1}) \in U. \end{cases}$

On peut donc adjoindre c_i et b_j à μ_2 pour former μ_3, circuit élémentaire.

g. On recommence au départ de μ_3 la procédure établie au départ de μ_1.

h. On obtiendra finalement $B = \emptyset$, $C = \emptyset$.

COROLLAIRE 1. — *Une condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe dans* (X, Γ), *graphe complet, un chemin hamiltonien d'extrémité initiale* x_1 *est que* $\hat{\Gamma} x_1 = X$.

Appliquer le théorème 1 au graphe $(X \cup \{y\}, \Delta)$ où

$$\Delta x_1 = \Gamma x \qquad \Delta x = \Gamma x \cup \{y\}; \qquad \underset{x \neq x_1}{x \in X} \qquad \text{et} \qquad \Delta y = x_1.$$

COROLLAIRE 2. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que* (X, Γ), *graphe complet, admette un chemin hamiltonien d'extrémité initiale* x_1 *et ayant son extrémité terminale dans un sous-ensemble de sommets* $A \subseteq X$, *est qu'il existe une arborescence de racine* x_1, *dont l'ensemble des sommets pendants* B *soit contenu dans* A.

$\hat{\Gamma} x_1 = X \Rightarrow$ il existe une arborescence de racine x_1, on peut construire un chemin hamiltonien en transformant cette arborescence et l'on montre que son extrémité terminale appartiendra à l'ensemble des sommets pendants.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) CL. BERGE, *Théorie des graphes et ses applications*, Dunod, 1958.

(2) B. ROY, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 399.

CALCUL DES PROBABILITÉS ET ÉCONOMIQUE. — *Variables et processus stochastiques de Pareto-Lévy, et la répartition des revenus*. Note de M. **Benoît Mandelbrot**, présentée par M. Maurice Fréchet.

La Communication de M. Fréchet (1) nous fournit une occasion de mentionner une troisième motivation du choix des variables aléatoires de PL, et de préciser quelques détails de la théorie esquissée dans notre précédente Note (2) [*voir* aussi (3)].

1. *Concernant les revenus négatifs*. — M. Fréchet, comme plusieurs autres personnes, signale l'inconvénient qu'il paraît y avoir, à interpoler la loi de répartition des revenus par une densité $p(u)$ qui reste positive pour tout $u < 0$. Précisons que, lorsque $u \to -\infty$, $p(u)$ *décroît plus vite que toute exponentielle* $\exp(-s\,|\,u\,|)$, où $s > 0$. Ce résultat *non classique* s'obtient en remplaçant la fonction caractéristique $\varphi(\zeta)$ par la fonction génératrice bilatérale, $G(s) = \int_{-\infty} \exp(-su)\,p(u)\,du$, dont on peut (4) démontrer qu'elle converge si $s > 0$, pour une variable aléatoire de PL; c'est

$$G(s) = \exp[Ms + cs^{\alpha}] \qquad \text{pour tout } s > 0.$$

De façon générale, la théorie de PL est un des rares cas où $G(s)$ est d'emploi plus commode que $\varphi(\zeta)$, bien que $p(u) > 0$ pour tout u.

Ainsi, l'inconvénient qu'il y a à utiliser la loi de PL n'est pas plus grave, *a priori*, que celui qu'il y a à interpoler par une loi normale des quantités positives telles que la taille des conscrits. [On pourrait même aller plus loin, et dire qu'il n'y a que des avantages à ce qu'une même formule, c'est-à-dire une même théorie, couvre à la fois les revenus positifs élevés et les pertes (tandis que les revenus moyens suivraient un mécanisme différent des revenus extrêmes). Toutefois, nous n'insisterons pas, car nous nous réservons d'utiliser la loi de PL pour d'autres phénomènes où les valeurs négatives sont absurdes].

2. *Concernant la conjecture que* log U *est une variable aussi « naturelle » que* U *lui-même*. — M. Fréchet signale que cette conjecture permet des explications très élémentaires de la loi de Pareto, et en donne un exemple. En un sens, on peut dire que le modèle de Champernowne (1953), cité dans (2) est une justification de la formule que M. Fréchet avait proposée dès 1939; la courbe de M. Fréchet présente un angle pour $u =$ médiane (U); Champernowne n'arrondit cet angle que grâce à l'introduction d'un grand nombre de paramètres pratiquement impossibles à observer.

L'utilisation de log U paraît assez raisonnable dans le cadre d'une théorie de la répartition des *salaires*, dans une hiérarchie très stricte (5). Mais, dans le cas général, une valeur élevée de u est *a priori* typiquement la *somme* de plusieurs composantes. Il est donc indispensable que la théorie ait son point de départ dans l'échelle additive des U. Mais, d'un autre

point de vue, l'usage de log U, bien qu'injustifié, a été suffisamment fructueux pour qu'il soit désirable que la théorie y aboutisse à titre d'approximation. *Il nous semble que notre théorie, basée sur la loi de PL, est profondément différente de toutes les méthodes basées sur* log U, *en ce qu'elle concilie ces deux exigences.* C'est cette propriété, et en particulier le dernier alinéa du n° 6 de (2), qui constituent le *théorème central de notre théorie.*

3. *Concernant le signe de* $\alpha - 2$, *et la dépendance entre les composantes additives de* U. — Plusieurs personnes se sont inquiétées de ce que notre théorie soit limitée à $\alpha < 2$. Cependant, il est plutôt satisfaisant d'obtenir tant à partir d'une théorie basée sur des hypothèses si faibles, en dehors de l'hypothèse d'indépendance des parties de U. D'ailleurs, l'indépendance paraît précisément plus raisonnable pour les sociétés sous-développées et les formes anciennes des sociétés développées, et celles-ci donnent $\alpha < 2$. Au contraire, pour les sociétés occidentales actuelles, pour lesquelles α est voisin de 2 ou supérieur à 2, l'indépendance serait une hypothèse absurde.

Ceci, et le n° 2, suggèrent une méthode possible pour *introduire la dépendance entre les parties du revenu.* On part du fait qu'une suite markovienne de PL, U (t), où U (t) est la somme de composantes $U_j(t)$ indépendantes, se comporte, pour u grand, comme une promenade au hasard de log U (t) [(2), *voir* aussi l'erratum (3)]. On suppose ensuite que la dépendance ne détruit pas le fait que log U (t) joue un rôle essentiel mais change la probabilité que log U (t) a d'augmenter, dans la promenade au hasard que cette quantité exerce. On peut ainsi obtenir toute valeur de α.

4. *Concernant une troisième motivation de la loi de PL. La régression dans une suite de PL markovienne et le problème de Ragnar Frisch généralisé.* — Il résulte de la construction du n° 7 de (2), que

$$E\{U(t+1)/u(t)\} = Q.u(t) \qquad \text{et} \qquad E\{U(t)/u(t+1)\} = Q'.u(t+1),$$

de plus, on montre que $Q \leqq 1$ et que $Q' \leqq 1$, pour un processus stationnaire.

Ce résultat continue de tenir s'il y a des vecteurs $\overline{V}_j$ le long des axes. [Mais la promenade au hasard du n° 6 de (2), et du n° 2 ci-dessus, ne vaut que s'il n'y a pas de vecteurs $\overline{V}_j$ le long de ces axes.]

Cette régression linéaire est étroitement liée au problème suivant posé par R. Frisch, et résolu par C. R. Rao et E. Fix (6). *On pose* $X = aZ + A$ et $Y = bZ + B$, où A, B et Z sont des variables aléatoires indépendantes, et où a et b sont des nombres. *On cherche* les conditions sous lesquelles la régression de Y sur X est linéaire, en supposant que les premiers moments des variables aléatoires sont finis et même nuls quand ça ne change pas le raisonnement. *On trouve* qu'il est nécessaire et suffisant que Z, A et B soient des *variables stables de valeur probable finie, c'est-à-dire ou bien des variables gaussiennes, ou bien des différences de variables de PL, arbitrairement pondérées.* Si de plus on exige que $p(u)$ décroisse très vite, quand $u \to -\infty$, ces variables doivent être gaussiennes ou de PL.

La construction du n° 7 de (²) généralise les expressions de R. Frisch, puisque, s'il y a des vecteurs $\overline{V}_j$ le long des axes, on peut écrire :

$$X(=U(t))=\sum a_j Z_j+A \quad \text{et} \quad Y(=U(t+1))=\sum b_j Z_j+B.$$

La condition nécessaire et suffisante se trouve rester la même.

Dès lors, admettons que la régression linéaire est un fait d'expérience, ou est une approximation désirable à l'expérience. Admettons aussi que la construction du n° 7 de (²) peut s'interpréter de façon intrinsèque, par exemple, en introduisant des fluctuations du taux de rendement de divers placements; ces taux dépendent des a_j et b_j et la régression doit rester linéaire, indépendamment de leurs valeurs. Admettons finalement que $p(u)$ ne peut être gaussienne, et doit décroître très vite quand $u \rightarrow -\infty$.

Alors, la suite des revenus annuels doit être une *suite de PL*, et le revenu annuel une *variable de PL*. C'est là une troisième motivation de notre conjecture fondamentale.

(¹) M. Fréchet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1837.

(²) B. Mandelbrot, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 613.

(³) Nous profitons de cette occasion pour signaler deux coquilles dans (²) : *a.* 2e ligne du n° 3 : *au lieu de* OK, *lire* X = ; *b.* 2e ligne de la page 615 : *au lieu de* $U(t+1) - u(t)$, *lire* $U(t+1)/u(t)$, ou plus exactement $[U(t+1) - M]/[u(t) - M]$.

Signalons également un petit point de terminologie : la loi de PL n'est qualifiée de « stable » dans la terminologie de P. Lévy, que dans le cas où M = 0; autrement, elle serait « quasi stable ». Cependant, Gnedenko et Kolmogoroff, utilisent « stable » dans les deux cas (*voir* leur *Limit distributions for sums of independent random variables*, traduction anglaise, 1954). Ceci a l'avantage de rendre les deux motivations du n° 3 de (²) absolument équivalentes.

(⁴) *Voir*, par exemple, théorème IV, page 7, de Paley et Wiener, *Fourier Transforms in the Complex domain*, 1934.

(⁵) H. F. Lydall, *Econometrica*, 27, 1959, p. 110. Cette théorie est formellement identique à la théorie de la fréquence des mots dans le discours (loi d'Estoup-Zipf), que nous avons suggérée dans *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1638, et considérablement développée depuis. Nous avions songé à un modèle du type de Lydall, mais ne l'avons pas publié, car l'utilisation de log U ne nous paraissait pas justifiable.

(⁶) C. R. Rao, *Econometrica*, 15, 1947, p. 245-249 (erratum, 17, 1949, p. 212); E. Fix, *Berkeley symp. on Math. Statistics and Probability*, 1949, p. 79-91. *Voir* aussi R. G. Laha, *Annals of Math. Statistics*, 27, 1956, p. 187-1195. Ce problème de Frisch est très intimement lié à une « propriété caractéristique de la loi de probabilité » normale, étudiée par G. Darmois, dans *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1999.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Une méthode de « cinématique fonctionnelle » en hydrodynamique.* Note de M. **Jean-Jacques Moreau**, présentée par M. Joseph Pérès.

Au mouvement d'un fluide incompressible sur un domaine fixe de l'espace est associé celui d'un hypersolide à nombre infini de dimensions. Une analogie étroite se révèle ainsi entre l'hydrodynamique et la mécanique élémentaire du solide à point fixe (avec ou sans amortissement selon que le fluide est, ou non, visqueux).

1. *Transport d'un champ vectoriel en moindre contrainte.* — Un fluide incompressible se meut sur un domaine fixe D, de frontière S, peut-être multiplement connexe, de l'espace à 3 dimensions $\{x\}$.

On appelle E l'espace des champs vectoriels continus sur $D \cup S$, tangentiels sur S, dérivables, à dérivées lipschitziennes, à divergence nulle sur D et qui, enfin, si D non borné, s'annulent à l'infini suffisamment vite pour la convergence des intégrales envisagées. On pose

$$\langle \mathbf{v}, \mathbf{w} \rangle = \iiint_{x \in D} \mathbf{v}(x).\mathbf{w}(x)\, d\tau.$$

Soit $\mathbf{u} \in E$ le champ des vitesses du fluide; on note

$$\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u}.\nabla = \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}t}.$$

On dira qu'un champ $\mathbf{v}$ dépendant du temps, $\mathbf{v} \in E$ pour tout t, est *transporté en moindre contrainte* par le fluide (en abrégé : m.c.), s'il existe une fonction scalaire φ de x et t telle que

$$\frac{\mathcal{D}\mathbf{v}}{\mathcal{D}t} = \operatorname{grad} \varphi,$$

relation qui définit $\partial \mathbf{v}/\partial t$ à l'instant t lorsque $\mathbf{v}$ est connu à cet instant. En effet la détermination de φ s'ensuit par un problème de Neumann pour l'équation de Poisson :

$$\Delta\varphi = \frac{\partial u_i}{\partial x_k}\frac{\partial v_k}{\partial x_i}$$

(conséquence de la condition de divergence nulle). A chaque instant, $\mathcal{D}\mathbf{v}/\mathcal{D}t$ résulte ainsi de $\mathbf{v}$ par une opération linéaire [1]. Par suite, si plusieurs champs $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \ldots, \mathbf{v}_n$ sont transportés m.c., il en est de même de toute combinaison linéaire à coefficients constants; en outre on vérifie sans peine que le produit $\langle \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rangle$ est invariant au cours du temps. Le transport m.c. entre deux instants quelconques définit donc une application linéaire isométrique de E sur E. Il est commode d'exprimer cette constatation en langage cinématique. L'ensemble des $\mathbf{v} \in E$ qui, en tant que champs vectoriels sur $\{x\}$, sont indépendants du temps constitue, par définition,

l'*hypersolide* S_1, de dimension infinie. Les $\mathbf{v} \in E$ qui sont transportés m.c par le fluide constituent un second hypersolide, S_0, en mouvement sur S_1, avec coïncidence des éléments zéro. Pour un $\mathbf{v} \in E$, variable avec le temps de manière suffisamment régulière, on envisagera donc, comme en cinématique élémentaire, deux types de dérivées : l'une à x constant, ou *dérivée selon* S_1 :

$$\frac{d_1\mathbf{v}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$$

et la *dérivée selon* S_0 :

$$\frac{d_0\mathbf{v}}{dt} = \frac{\mathcal{D}\mathbf{v}}{\mathcal{D}t} - \operatorname{grad}\varphi \qquad \left(\varphi \text{ tel que } \frac{d_0\mathbf{v}}{dt} \in E\right).$$

On a alors

$$\frac{d_0\mathbf{v}}{dt} = \frac{d_1\mathbf{v}}{dt} + R(\mathbf{v}),$$

R joue le rôle du vecteur rotation de la cinématique élémentaire : c'est un opérateur linéaire, antisymétrique relativement à la métrique $\langle\ \rangle$.

2. *Dynamique d'un fluide parfait.* — Si le fluide est parfait, soumis à des forces extérieures à potentiel, les équations de l'hydrodynamique expriment que son champ de vitesse $\mathbf{u} \in E$ est transporté m.c. ([2]), donc *fixe par rapport à* S_0. L'analogie est évidente avec le mouvement d'un solide, sans frottement ni forces actives, autour d'un point fixe : S_0 serait le repère galiléen et S_1 le solide mobile; $\mathbf{u}$ joue le rôle du moment cinétique, R celui du vecteur rotation; la relation linéaire entre $\mathbf{u}$ et R se définit relativement à S_1 de manière indépendante du temps, tout comme se définit l'inertie d'un solide en mécanique élémentaire ([3]).

3. *Dynamique d'un fluide visqueux.* — Pour un fluide visqueux, on suppose $\mathbf{u}$ suffisamment différentiable et les équations de Navier donnent

$$(1) \qquad \frac{d_0\mathbf{u}}{dt} = \nu\, \Delta'\mathbf{u},$$

où Δ' désigne l'opérateur

$$\Delta'\mathbf{u} = \Delta\mathbf{u} + \operatorname{grad}\psi \qquad (\psi \text{ tel que } \Delta'\mathbf{u} \in E).$$

On cerne une des difficultés de la dynamique des fluides visqueux lorsqu'on remarque que cet opérateur Δ' est indépendant du temps dans S_1, donc variable dans S_0 selon un loi qui dépend de $\mathbf{u}$ lui-même. Il en serait exactement de même, en dimension 3, pour l'étude du mouvement d'un solide autour d'un point fixe avec amortissement visqueux : la loi linéaire reliant le moment d'amortissement au vecteur rotation (donc au moment cinétique) est alors définie *par rapport au solide*, d'après la forme de ce dernier, indépendamment du temps.

Comme illustration de ce mode d'étude, indiquons qu'on peut trouver une constante positive k, dépendant du domaine D, telle que

$$\langle \mathbf{u}, \Delta'\mathbf{u} \rangle = \langle \mathbf{u}, \Delta\mathbf{u} \rangle \leq -k \langle \mathbf{u}, \mathbf{u} \rangle.$$

Si $2T = \rho \langle \mathbf{u}, \mathbf{u} \rangle$ est la force vive du fluide il vient alors, en $\langle \quad \rangle$-multipliant par $\rho\mathbf{u}$ les deux membres de (1)

$$\frac{dT}{dt} \leqq -2k\nu T,$$

d'où une majoration de l'énergie cinétique ([3])

$$T \leqq T_0 \exp(-2k\nu t).$$

4. *Conclusion.* — Les méthodes que nous venons d'esquisser paraissent susceptibles des applications suivantes :

a. Examen qualitatif des solutions des équations de l'hydrodynamique et, notamment, étude de leur comportement lorsque $t \to +\infty$.

b. Résolutions numériques : le remplacement de S_0 et S_1 par des hypersolides à nombre fini de dimensions fournit la représentation approchée d'un fluide par un système à nombre fini de degrés de liberté.

c. Il s'imposera de reprendre la présente théorie sous des hypothèses plus faibles, c'est-à-dire au sein d'un prolongement convenable de l'espace E, en reformulant dans ce cadre les équations de la dynamique des fluides visqueux. Les solutions trouvées dans l'espace prolongé, même non réalisables comme champs de vitesses réguliers sur D, n'en seront pas moins significatives au point de vue physique si elles permettent la prévision des observables (pressions sur les obstacles, transport de petits corps en suspension, etc.).

(1) La dénomination de transport en *moindre contrainte* se justifie par le fait que, de toutes les valeurs de $\mathcal{D}\mathbf{v}/\mathcal{D}t$ compatibles avec le maintien de $\mathbf{v}$ dans E, la valeur en question rend $\langle \mathcal{D}\mathbf{v}/\mathcal{D}t, \mathcal{D}\mathbf{v}/\mathcal{D}t \rangle$ minimum.

(2) La propriété extrémale du transport m. c. exprime alors, pour ce système mécanique, le *principe de moindre contrainte de Gauss.*

(3) *Cf.*, pour le cas bidimensionnel, J. Kampé de Fériet, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1096 et, pour le cas tridimensionnel, S. K. Lakshmana Rao, *Proc. Ind. Acad. Sc.* (A), 44, 1956, p. 6-14.

RELATIVITÉ. — *Sur la solution de l'équation d'Einstein* $g_{\underset{+\,-}{\mu\nu};\rho} = 0$.

Note (*) de M. **Georg Dautcourt**, présentée par M. Louis de Broglie.

La solution du premier groupe des équations du champ unifié,

$$(1)\qquad g_{\underset{+\,-}{\mu\nu};\rho} = g_{\mu\nu,\rho} - \Gamma^{\sigma}_{\mu\rho} g_{\sigma\nu} - \Gamma^{\sigma}_{\rho\nu} g_{\mu\sigma} = 0$$

relative à l'affinité $\Gamma^{\rho}_{\mu\nu}$ a été effectuée en principe par deux voies différentes. Premièrement, on peut, d'après la méthode de Tonnelat (1) et de Hlavatý (2), décomposer $g_{\mu\nu}$ et $\Gamma^{\rho}_{\mu\nu}$ en parties symétrique et antisymétrique, et réduire alors les 64 équations (1) à 24 équations en $\Gamma^{\rho}_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$. On résout ainsi ce système plus simple. Du point de vue d'une théorie unitaire, une seconde méthode dans laquelle cette décomposition est évitée paraît plus naturelle. Le $\Gamma^{\rho}_{\mu\nu}$ est alors déterminé directement comme fonction des $g_{\mu\nu}$ et des $g_{\nu\mu,\rho}$ non dissociés [Einstein et Kaufman (3), Tonnelat (4)]. Toutefois, ce second procédé possède le grand désavantage, souligné déjà par Einstein et Kaufman (3), de n'être pas pratiquement utilisable pour le calcul des $\Gamma^{\rho}_{\mu\nu}$ pour un champ $g_{\mu\nu}$ donné.

Dans ce qui suit, une méthode de résolution effectif qui constitue une certaine simplification du travail de Tonnelat (4) et une modification du travail d'Einstein et Kaufman (3), sera présentée brièvement. En outre, nous allons clarifier la raison pour laquelle la méthode de solution faisant usage des grandeurs non dissociées n'est pas applicable dans le cas où la relation $4\gamma + 12\varphi = 3g$ existe entre les déterminants γ, φ et g de $g_{\underline{\mu\nu}}$, $g_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ et $g_{\mu\nu}$.

Nous employons ici les notations de Tonnelat (4) :

$$A_{\underset{\wedge}{\mu}} = g_{\mu\sigma} g^{\sigma\tau} A_{\tau}, \qquad A_{\underset{\vee}{\mu}} = g_{\sigma\mu} g^{\tau\sigma} A_{\tau}, \qquad A_{\underset{\wedge}{\underset{\wedge}{\mu}}} = g_{\mu\sigma} g^{\sigma\tau} A_{\underset{\wedge}{\tau}}, \qquad \ldots$$

Les relations suivantes sont valables :

$$(2)\qquad A_{\underset{\wedge}{\underset{\wedge}{\mu}}} + A_{\underset{\vee}{\underset{\vee}{\mu}}} = p A_{\underset{\wedge}{\mu}} + p A_{\underset{\vee}{\mu}} + 2(1-q) A_{\mu}, \qquad A_{\underset{\vee}{\underset{\wedge}{\mu}}} = A_{\mu},$$

les invariants p et q étant définis par

$$(3)\qquad p = \frac{4}{g}(\gamma - \varphi), \qquad q = \frac{4}{g}(\gamma - \underset{\cdot}{\varphi}).$$

Nous aurons aussi besoin de la seconde opération introduite par Tonnelat :

$$(4)\qquad A_{\underset{\sim}{\mu}} = A_{\underset{\wedge}{\mu}} + A_{\underset{\vee}{\mu}}, \qquad \text{avec} \quad A_{\underset{\approx}{\mu}} = p A_{\underset{\sim}{\mu}} + 2(2-q) A_{\mu}.$$

Nous posons alors

$$(5)\qquad \Gamma_{\mu\nu\sigma} = \Gamma^{\sigma}_{\mu\nu} g_{\rho\sigma},$$

avec la relation réciproque $\Gamma^{\rho}_{\mu\nu} = g^{\rho\sigma} \Gamma_{\mu\nu\sigma}$. De (1) on peut déduire facilement les relations

$$g_{\nu\underset{\wedge}{\mu},\sigma} = \Gamma_{\nu\sigma\underset{\wedge}{\mu}} + \Gamma_{\sigma\underset{\wedge}{\mu}\underset{\wedge}{\nu}}, \qquad g_{\mu\sigma,\nu} = \Gamma_{\mu\nu\sigma} + \Gamma_{\nu\sigma\underset{\wedge}{\mu}}, \qquad g_{\sigma\underset{\wedge}{\nu},\underset{\wedge}{\mu}} = \Gamma_{\sigma\underset{\wedge}{\mu}\underset{\wedge}{\nu}} + \Gamma_{\underset{\wedge}{\mu}\underset{\wedge}{\nu}\underset{\wedge}{\sigma}}.$$

En combinant ces relations on obtient l'équation

$$(6)\qquad \Gamma_{\mu\nu\sigma}+\Gamma_{\hat{\mu}\hat{\nu}\hat{\sigma}}=M_{\mu\nu\sigma},\qquad M_{\mu\nu\sigma}=g_{\sigma\hat{\nu},\hat{\mu}}+g_{\mu\sigma,\nu}-g_{\nu\hat{\mu},\hat{\sigma}},$$

qui doit être résolue par rapport à $\Gamma_{\mu\nu\sigma}$. Pour obtenir la solution du système (6) nous devrons d'abord remplacer, dans la partie gauche de (6), l'opération $\hat{}$ par l'opération $\tilde{}$. Dans ce but, nous ajoutons huit équations résultant de (6) par application multiple de l'opération $\hat{}$. En tenant compte de (2) on obtient

$$(7)\qquad \begin{cases} 2(4-3q)\Gamma_{\mu\nu\sigma}+p(\Gamma_{\tilde{\mu}\nu\sigma}+\Gamma_{\mu\tilde{\nu}\sigma}+\Gamma_{\mu\nu\tilde{\sigma}})+\Gamma_{\tilde{\mu}\tilde{\nu}\tilde{\sigma}}=N_{\mu\nu\sigma},\\ N_{\mu\nu\sigma}=M_{\mu\nu\sigma}+M_{\hat{\mu}\check{\nu}\check{\sigma}}+M_{\check{\mu}\hat{\nu}\check{\sigma}}+M_{\check{\mu}\check{\nu}\hat{\sigma}}+M_{\check{\check{\mu}}\nu\sigma}+M_{\mu\check{\check{\nu}}\sigma}+M_{\mu\nu\check{\check{\sigma}}}+M_{\check{\mu}\check{\nu}\check{\sigma}}. \end{cases}$$

A partir de cette équation on obtient, par application répétée de l'opération $\tilde{}$ et en tenant compte de (5), un système de quatre équations pour les quatre quantités suivantes :

$$W=\Gamma_{\mu\nu\sigma},\qquad X=\Gamma_{\tilde{\mu}\nu\sigma}+\Gamma_{\mu\tilde{\nu}\sigma}+\Gamma_{\mu\nu\tilde{\sigma}},\qquad Y=\Gamma_{\tilde{\mu}\tilde{\nu}\sigma}+\Gamma_{\tilde{\mu}\nu\tilde{\sigma}}+\Gamma_{\mu\tilde{\nu}\tilde{\sigma}},\qquad Z=\Gamma_{\tilde{\mu}\tilde{\nu}\tilde{\sigma}}.$$

Ces équations sont

$$(8)\qquad \begin{cases} 2(4-3q)W+pX+Z=N_W,\\ 6p(2-q)W+(p^2+2[4-3q])X+2(2-q+p)Y+3pZ=N_X,\\ 4(2-q)(2-q+p)X+2(4-3q+p[4-2q+p])Y+3p(p+1)Z=N_Y,\\ 8(2-q)^3W+4(2-q)^2pX+2p(2-q)(1+p)Y+(2[4-3q]+3p^2[p+1])Z=N_Z, \end{cases}$$

avec les abréviations

$$N_W=N_{\mu\nu\sigma},\qquad N_X=N_{\tilde{\mu}\nu\sigma}+N_{\mu\tilde{\nu}\sigma}+N_{\mu\nu\tilde{\sigma}},\qquad N_Y=N_{\tilde{\mu}\tilde{\nu}\sigma}+N_{\tilde{\mu}\nu\tilde{\sigma}}+N_{\tilde{\mu}\nu\tilde{\sigma}},\qquad N_Z=N_{\tilde{\mu}\nu\tilde{\sigma}}.$$

La solution formelle de (6) par rapport à $W=\Gamma_{\mu\nu\sigma}$ est donnée par

$$\Gamma_{\mu\nu\sigma}=\frac{1}{D}(D_0N_W+D_1N_X+D_2N_Y+D_3N_Z).$$

D est le déterminant et $D_0, \ldots, D_3$ sont les déterminants mineurs de la matrice des coefficients de (8). Pour D on trouve la valeur

$$(10)\qquad \begin{cases} D=4D_T(p+3-2q)(p+q)^2,\qquad D_T=\frac{1}{16}(p+q)^4(a^2+b^2),\\ a=4(p+q)^{-1}(2q-2-p),\qquad b=4(p+q)^{-1}(2q+p-4)\sqrt{\dfrac{p-q}{p+q}}. \end{cases}$$

D_T est la grandeur apparaissant chez Tonnelat [4]. On retrouve donc ici les cas exceptionnels indiqués déjà par Tonnelat [1] ou Hlavatý [2], dans lesquels la relation (1) n'a pas, en général, de solution. Mais en plus, il semble ici que (1) n'a pas de solution aussi dans le cas $2q=p+q$, c'est-à-dire $4\gamma+12\varphi=3g$. Le facteur $p+3-2q$ supplémentaire a été trouvé déjà par Tonnelat [4]. Évidemment la méthode de solution de (1) faisant usage des $g_{\mu\nu}$, $g_{\mu\nu,\rho}$ non dissociés ne sera pas directement applicable dans ce cas; toutefois, nous allons montrer que $p+3-2q\neq 0$ n'est pas une condition réelle pour l'existence de la solution de (1).

Nous suivons la méthode de Einstein et Kaufman et nous étudions (1) dans le système des coordonnées, dans lequel $g_{\mu\alpha}g^{\alpha\nu}$ a localement une forme diagonale. Les éléments diagonaux sont alors les racines de l'équation séculaire

$$|g_{\mu\alpha}g^{\alpha\nu} - \delta_\mu^\nu \rho| = 0. \tag{11}$$

La forme explicite de cette équation est

$$\rho^4 - p\rho^3 + 2(q-1)\rho^2 - p\rho + 1 = 0 \tag{12}$$

et les quatre racines sont

$$\rho_{1,2} = \frac{p}{4} - \frac{1}{4}K \pm \frac{1}{4}\sqrt{2p^2 - 8q - 2pK}, \qquad \rho_{3,4} = \frac{p}{4} + \frac{1}{4}K \pm \frac{1}{4}\sqrt{2p^2 - 8q + 2pK} \tag{13}$$

avec $K = p^2 - 8q + 16$ et $\rho_1\rho_2 = \rho_3\rho_4 = 1$. Einstein et Kaufman ont montré que, sous les conditions physiquement nécessaires $g < 0$, $\gamma < 0$, on a

$$p^2 - 8q + 16 \geqq 0, \qquad (\rho_1 \text{ et } \rho_2 \text{ conjuguées complexes; } \rho_3 \text{ et } \rho_4 \text{ réels}). \tag{14}$$

Dans ce système de coordonnées l'opération ^ se réduit à une multiplication par la racine ρ correspondante. Par conséquent, on trouve pour (6)

$$\Gamma_{\mu\nu\sigma}(1 + \rho_\mu\rho_\nu\rho_\sigma) = M_{\mu\nu\sigma}. \tag{15}$$

La discussion relative à la présence du facteur $1 + \rho_\mu\rho_\nu\rho_\sigma$ montre que, sous les conditions (14), sa disparition est équivalente à la validité d'une des trois relations suivantes :

$$p + q = 0, \qquad p = q = 2, \qquad 2q = 3 + p. \tag{16}$$

Les deux premiers cas sont les cas exceptionnels trouvés par Tonnelat et Hlavatý, dans lesquels la relation (1) n'a pas, en général, de solution. Mais dans le cas de validité de la dernière relation (16) on constate que, à cause de (12), la partie droite de (15) s'annule aussi pour $\mu = \nu = \sigma = 1$ ou $\mu = \nu = \sigma = 2$:

$$M_{111} = g_{11,1}(\rho_1^2 + 1 - \rho_1) = 0,$$
$$M_{222} = g_{22,2}(\rho_2^2 + 1 - \rho_2) = 0,$$

et la quantité $(\rho_{1,2}^2 + 1 - \rho_{1,2})/(\rho_{1,2}^3 + 1)$ a pour $2q - p - 3 \to 0$ une limite finie. Il s'ensuit que $2q - p - 3 = 0$ n'est pas une condition réelle pour l'existence de la solution.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) M. A. TONNELAT, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 81; 16, 1955, p. 21.

(2) V. HLAVATÝ, *Geometry of Einstein's Unified Field Theory*, Groningen, 1957, *cf.* aussi BOSE, *Ann. Math.*, 59, 1954, p. 171.

(3) A. EINSTEIN et B. KAUFMAN, *Ann. Math.*, 59, 1954, p. 230; *cf.* aussi STRAUS, *Rev. Mod. Phys.*, 21, 1949, p. 414.

(4) M. A. TONNELAT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2277.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La méthode des processus quasi réels en électrodynamique quantique.* Note (*) de M. **Paul Kessler**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous exposons un nouveau procédé de calcul pour les diagrammes de Feynman qui comportent un vertex correspondant à la diffusion d'un fermion extrême-relativiste avec émission d'un photon virtuel ou réel. Cette diffusion est traitée comme un processus « quasi réel », et nous démontrons la formule donnant la probabilité de ce processus.

Nous décrivons ici une méthode nouvelle de calcul s'appliquant à des processus de l'électrodynamique quantique où interviennent des particules extrême-relativistes. Nous bornons notre démonstration au cas où ces particules sont des fermions, c'est-à-dire essentiellement des électrons ou des mésons μ. (On pourra d'ailleurs étendre la méthode aux bosons.)

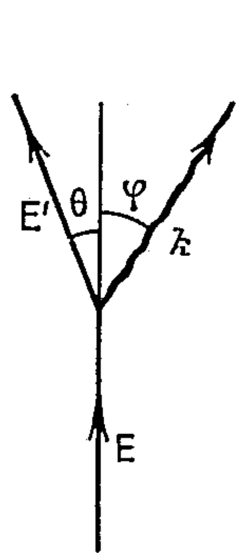


Fig. 1

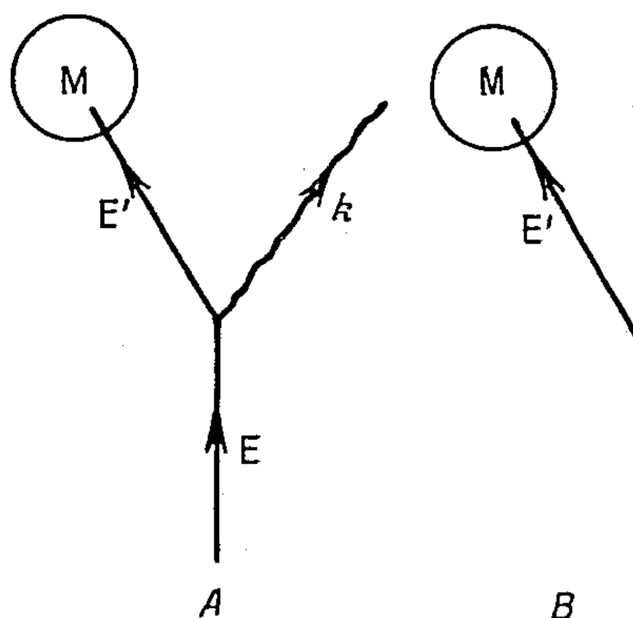


Fig. 2

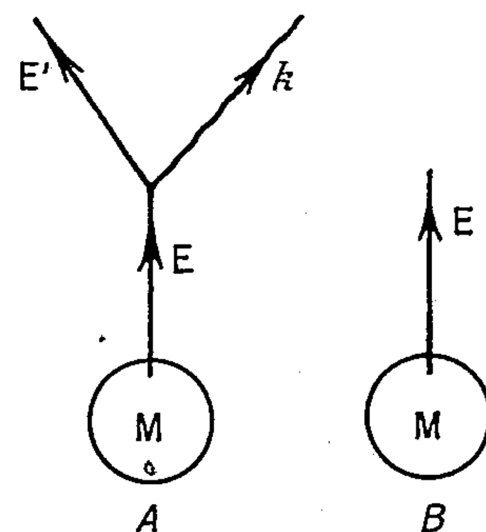


Fig. 3

Soit un processus représenté par un diagramme de Feynman comportant à l'une de ses extrémités un embranchement (vertex), qui correspond à la diffusion d'une particule avec émission d'un photon (*fig.* 1). Nous supposons que la particule est extrême-relativiste avant et après la diffusion ($E, E' \gg m$). Le diagramme restant peut être branché sur l'une quelconque des trois lignes partant du vertex. A ces trois possibilités de branchement correspondent les trois cas :

1° Le photon est dans un état virtuel; la particule entrante et la particule sortante sont dans un état réel;

2° La particule sortante seule est dans un état virtuel;

3° La particule entrante seule est dans un état virtuel.

Nous affirmons que dans les trois cas, nous sommes en présence d'un processus « quasi réel » auquel nous pouvons assigner avec une bonne approximation (d'autant meilleure que la particule est plus relativiste)

la probabilité

$$P(k)\,dk = \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{\max} - \frac{1}{2}\right)\frac{dk}{k}\left(1 - \frac{k}{E} + \frac{k^2}{2E^2}\right),$$

où k est l'énergie du photon ($k = E - E'$), φ est l'angle d'émission du photon, lié à l'angle de diffusion θ de la particule par la relation $\varphi \simeq (E'/k)\theta$.

La particule virtuelle pourra être considérée comme « quasi réelle » (ou le photon virtuel comme « quasi réel »), en ce sens que ses caractéristiques, notamment le rapport impulsion/énergie, sont très voisines de celles d'une particule réelle (ou d'un photon réel).

Cela revient à dire que si nous appelons A le processus total représenté par le diagramme, et B le processus tronqué (amputé du vertex), les sections efficaces de A et B seront reliées simplement par

$$\sigma_A = \int P(k)\,\sigma_B\,dk.$$

Nous allons démontrer ceci pour les trois cas.

1° *Le photon est virtuel.* — Nous retrouvons bien la formule de Williams et Weizsäcker, généralisée par Kessler et Kessler [1].

2° *La particule sortante est virtuelle.* — Nous avons à comparer les sections efficaces correspondant aux deux diagrammes A et B de la figure 2.

Les règles de Feynman nous donnent

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{4\pi^2}\int \frac{d^3k}{k(\mathbf{p}'^2 - m^2)^2}\,|M(\mathbf{p}'.\gamma + m)(\varepsilon.\gamma)\,\varpi|^2; \qquad \sigma_B = |M\varpi'|^2,$$

où ϖ, ϖ' sont les spineurs de Dirac (normalisés à l'unité) représentant la particule entrante et sortante; M contient l'ensemble des facteurs communs aux éléments de matrice relatifs aux processus A et B. (M est évidemment un spineur adjoint.)

Compte tenu de $m \ll E, E'$, on a

$$\frac{d^3k}{k(\mathbf{p}'^2 - m^2)^2} \simeq 2\pi\frac{dk}{kE^2}\,\frac{\sin\varphi\,d\varphi}{\left(4\sin^2\frac{\varphi}{2} + \frac{m^2}{E^2}\right)^2} \simeq 2\pi\frac{dk}{kE^2}\,\frac{\varphi\,d\varphi}{\left(\varphi^2 + \frac{m^2}{E^2}\right)^2}.$$

Cette expression montre qu'on a à considérer essentiellement des valeurs de φ telles que $m/E \gtrsim \varphi \ll 1$.

Il s'ensuit que nous pouvons obtenir une expression approchée du facteur $(\mathbf{p}'.\gamma + m)(\varepsilon.\gamma)\,\varpi$ en négligeant d'une part les termes en m/E ou m/E', et d'autre part en faisant un développement en série de puissances de φ dont on ne gardera que les termes d'ordre 1.

On obtient, suivant les deux cas de polarisation du photon :

a. $\vec{\varepsilon}$ parallèle au plan de diffusion :

$$(\mathbf{p}'.\gamma + m)(\varepsilon.\gamma)\,\varpi_s \simeq (2E - k)\,\varphi\,\varpi'_s.$$

b. $\vec{\varepsilon}$ perpendiculaire au plan de diffusion :

$$(\mathbf{p}'.\gamma + m)(\varepsilon.\gamma)w_s \simeq ik\varphi w'_{s'}.$$

(Les indices s, s' utilisés sont relatifs aux deux orientations possibles du spin du fermion.)

En sommant sur les états de polarisation du photon, on a bien finalement

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{2\pi}\int \frac{\varphi^3\,d\varphi}{\left(\varphi^2+\frac{m^2}{E^2}\right)^2}\int \frac{dk}{k}\,\frac{(2E-k)^2+k^2}{E^2}\,|Mw'|^2$$

$$= \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{max}-\frac{1}{2}\right)\int \frac{dk}{k}\left(1-\frac{k}{E}+\frac{k^2}{2E^2}\right)\sigma_B.$$

3° *La particule entrante est virtuelle.* — Les sections efficaces des processus A et B de la figure 3 sont

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{(2\pi)^5}\iint \frac{d^3k\,d^3p'}{k(\mathbf{p}^2-m^2)^2}\,|\overline{w}'(\varepsilon.\gamma)(\mathbf{p}.\gamma+m)M|^2; \qquad \sigma_B = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3p\,|\overline{w}M|^2.$$

On obtient

$$\frac{d^3k}{k(\mathbf{p}^2-m)^2} \simeq 2\pi\frac{dk}{k}\,\frac{E'^2}{E^4}\,\frac{\varphi\,d\varphi}{\left(\varphi^2+\frac{m^2}{E^2}\right)^2},$$

$$\overline{w}'_s(\varepsilon.\gamma)(\mathbf{p}.\gamma+m) \simeq \begin{cases} \left(\frac{E}{E'}\right)(2E-k)\varphi\overline{w}_s & \text{pour } \vec{\varepsilon}_{\parallel} \text{ au plan,} \\ i\left(\frac{E}{E'}\right)k\varphi\overline{w}_{s'} & \text{pour } \vec{\varepsilon}_{\perp} \text{ au plan.} \end{cases}$$

Si l'on tient compte du fait que, pour $\vec{k}$ fixe, $d^3p' = d^3p$; et d'autre part que E est en réalité une constante (déterminée par l'énergie initiale du processus A ou B), on a

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{(2\pi)^4}\int \frac{\varphi^3\,d\varphi}{\left(\varphi^2+\frac{m^2}{E^2}\right)^2}\int \frac{dk}{k}\,\frac{(2E-k)^2+k^2}{E^2}\int d^3p\,|\overline{w}M|^2$$

$$= \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{max}-\frac{1}{2}\right)\left[\int \frac{dk}{k}\left(1-\frac{k}{E}+\frac{k^2}{2E^2}\right)\right]\sigma_B.$$

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) D. Kessler et P. Kessler, *Nuovo Cimento*, 4, 1956, p. 601; *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1896.

CHRONOMÉTRIE HERTZIENNE. — *Comparaison à distance d'étalons atomiques de fréquence au moyen d'émissions sur ondes myriamétriques.* Note (*) de MM. **Bernard Decaux** et **André Gabry**, présentée par M. André Danjon.

Les étalons à césium du C. N. E. T. (Bagneux) et du N. P. L. (Teddington) ont été comparés depuis le mois de mars 1959 par mesure simultanée de la fréquence de l'émetteur de Rugby (GBR) 16 kHz. Les différences moyennes constatées sont de l'ordre de 1.10^{-10}.

La comparaison internationale des divers étalons atomiques de fréquence en service présente un intérêt très important pour l'étude d'une éventuelle définition de l'unité de temps par rapport aux phénomènes de résonance atomique ou moléculaire. Elle a été recommandée par le Comité Consultatif International pour la Définition de la Seconde, créé par le Comité International des Poids et Mesures, avec la coopération de l'Union Radioscientifique Internationale. Plusieurs opérations de ce genre ont été réalisées entre le résonateur à césium du National Physical Laboratory et des « atomichrons » (également à césium) construits par la National Company Inc., soit en local ([1]), soit à travers l'Atlantique ([2]), ([3]). Ayant à notre disposition depuis deux ans un atomichron, nous avons entrepris de le comparer au résonateur du N. P. L.

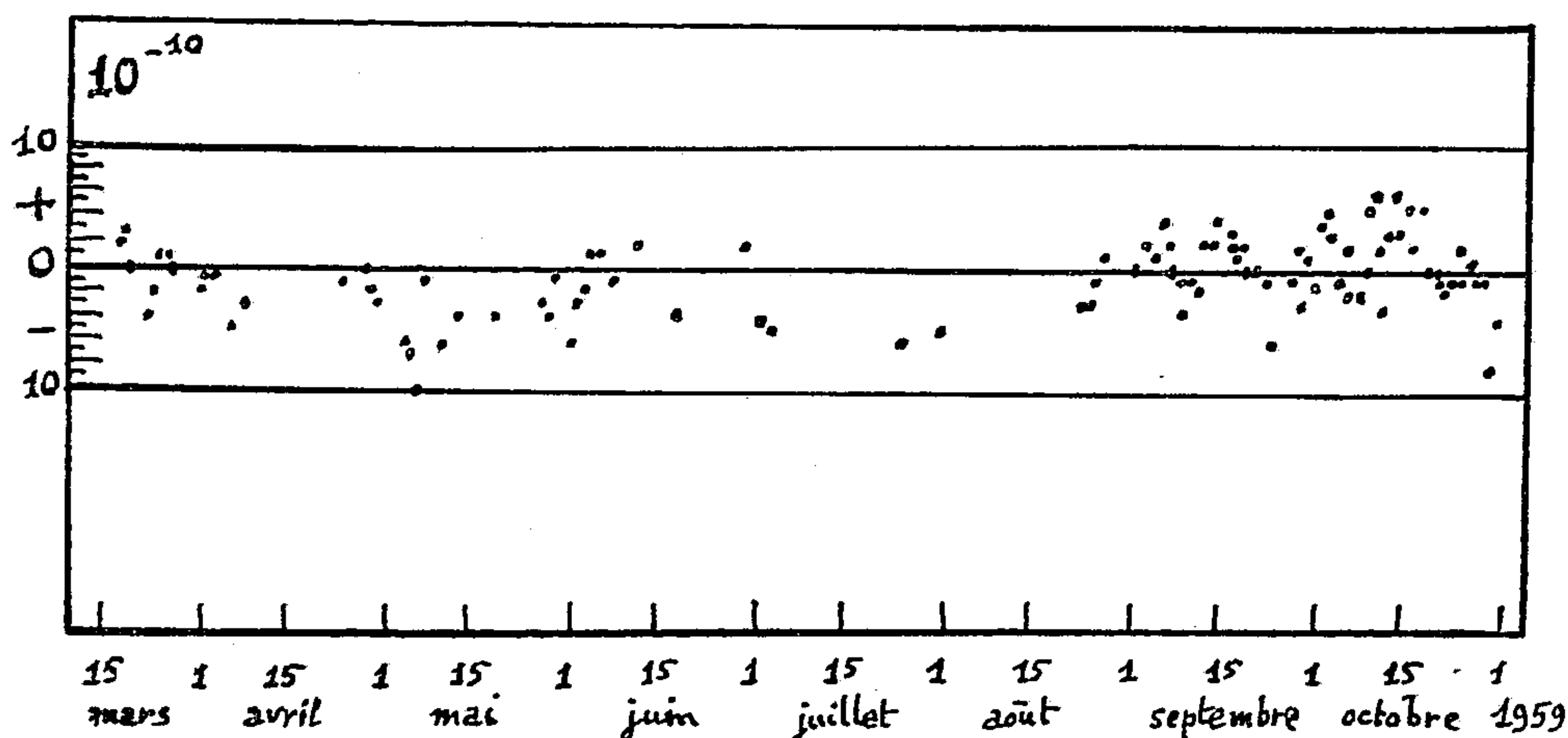
La comparaison à distance peut s'effectuer par la mesure simultanée, par rapport aux deux étalons, d'un même émetteur stable, soit par ses signaux horaires ([4]), soit par sa fréquence. Les émissions de fréquences étalon, maintenant bien organisées, sont précieuses pour de telles expériences; mais la plupart d'entre elles fonctionnent sur ondes décamétriques, et se trouvent ainsi influencées par les phénomènes de propagation ionosphérique qui réduisent notablement la précision obtenue ([5]). C'est pourquoi nous avons choisi une émission à ondes myriamétriques [Rugby (GBR) 16 kHz] qui avait déjà servi pour les comparaisons transatlantiques. Avec ces fréquences très basses, les signaux horaires existants n'ont pas une définition suffisamment fine, et c'est la fréquence elle-même qu'on emploie.

La méthode utilisée à Bagneux comporte l'enregistrement continu de la phase relative entre la fréquence de l'émission et celle d'un oscillateur étalon local à quartz, lui-même comparé à l'atomichron. L'émission se trouvant découpée par des signaux télégraphiques, il est nécessaire que l'enregistreur conserve, entre deux signaux, la mémoire de la phase du signal précédent. Dans ce but un servomécanisme amène automatiquement un déphaseur local en coïncidence avec la phase des signaux, et reste immobile dans les intervalles. La différence de fréquence entre l'étalon local et l'émission se déduit du glissement de phase pendant un temps

déterminé; il est facile, en quelques heures, d'apprécier 1.10^{-10} (ce qui correspond sensiblement à 10 μs/jour).

L'enregistrement de la phase présente de sérieuses irrégularités durant le jour et plus spécialement au moment du lever et du coucher du Soleil; c'est pourquoi les mesures n'ont porté que sur les portions d'enregistrement effectuées la nuit.

La fréquence de l'oscillateur pilotant l'émetteur de Rugby est mesurée chaque jour au N. P. L. par rapport au résonateur au césium; les valeurs en sont publiées en fonction du temps des éphémérides. Pour retrouver



Différences : atomichron C. N. E. T. moins résonateur N. P. L., en 10^{-10}, mesurées de mars à octobre 1959 par enregistrement de phase de l'émetteur de Rugby (GBR) 16 kHz.

la valeur utilisée habituellement il y a lieu d'y ajouter 65.10^{-10}; de plus, pour tenir compte du rapport de fréquences adopté dans l'atomichron entre la résonance du césium et son oscillateur à quartz asservi, nous avons ajouté la correction de 9.10^{-10} déjà adoptée dans les comparaisons antérieures (2). Les interpolations nécessitées par les décalages d'heures entre les diverses opérations expérimentales ont été effectuées. L'une de ces interpolations, due à l'emploi à Bagneux d'un étalon local à quartz pour l'enregistrement de la phase, peut être éliminée en pilotant directement l'appareillage de mesure par l'atomichron; on supprime ainsi l'étalon intermédiaire et l'influence de ses fluctuations. Une expérience prolongée durant une nuit entière en a montré la possibilité.

Les enregistrements se poursuivent depuis le mois de mars 1959; le graphique ci-dessus représente l'ensemble des résultats obtenus. Diverses difficultés expérimentales et de propagation ont restreint le nombre des mesures des premiers mois. A partir de la fin d'août on dispose pratiquement des résultats de tous les jours, et les moyennes des valeurs

mesurées pendant les deux derniers mois sont les suivantes :

Septembre : $+ 0{,}3.10^{-10}$ (écart quadratique moyen $2{,}2.10^{-10}$);

Octobre : $+ 0{,}8.10^{-10}$ (écart quadratique moyen $3{,}2.10^{-10}$).

Pour l'ensemble des mesures effectuées au cours de 8 mois, la valeur moyenne serait :

$- 0{,}6.10^{-10}$ (écart quadratique moyen $3{,}1.10^{-10}$).

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) L. Essen, J. V. L. Parry, J. H. Holloway, W. W. Mainberger, F. H. Reder et G. M. R. Winckler, *Nature*, 182, 1958, p. 41.

(2) L. Essen, J. V. L. Parry et J. A. Pierce, *Nature*, 180, 1957, p. 526.

(3) J. A. Pierce, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 45, 1957, p. 794.

(4) A. et N. Stoyko, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 235 et 247, 1958, p. 182.

(5) B. Decaux et M. Crouzard, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 116.

(Centre National d'Études des Télécommunications, Département Fréquences, Bagneux.)

THERMOCINÉTIQUE. — *A propos des deux formes de solution de l'équation de la chaleur.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Limitons-nous aux problèmes à une dimension.

La partie transitoire de la solution d'un problème de Thermocinétique, dans un système *limité*, se présente normalement sous la forme d'un développement en série de « solutions simples », produits d'une fonction trigonométrique de la variable géométrique x par une fonction exponentielle du temps t du type e^{-mt}, ce qui convient à merveille pour l'étude du phénomène aux grandes valeurs de t; et, dans un système *illimité*, par une intégrale aux limites infinies où l'élément prépondérant est une exponentielle dont l'exposant, négatif, est le quotient, par t, du carré d'une expression linéaire en x, solution dont l'allure est caractéristique pour les valeurs de t relativement petites. Nous avons fortement attiré l'attention sur l'importance des temps brefs : or, si t est très petit, le milieu limité se comporte comme s'il était illimité, de sorte qu'on pourrait toujours étudier le comportement, aux petites valeurs du temps, de n'importe quel dispositif, en supposant illimité le premier milieu intéressé. Mais dès que le temps croît un peu, cette approximation devient vite insuffisante. Aussi avons-nous beaucoup insisté sur l'intérêt qu'aurait l'écriture de la solution en système limité, sous la forme introduite par les systèmes illimités, et nous en avons donné le moyen ([1]) par l'usage de l'intégrale de Laplace qui suppose connue, de $-\infty$ à $+\infty$, la distribution initiale de température; cette distribution n'est donnée qu'à l'intérieur du système limité, mais on l'obtient hors de ces limites en calculant, comme nous l'avons alors indiqué, les valeurs que prend la série de Fourier représentative. Cela conduit parfois à des formules très élégantes, comme celle-ci qui représente, à un facteur près, les deux expressions du gradient de température dans un mur à température initiale uniforme refroidi par la mise brusque et le maintien de ses deux faces, à la température zéro :

$$(1)\qquad \sqrt{\frac{\pi}{s}}\sum_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{r}{2}-p\pi\right)^2\frac{1}{s}} \equiv 1+2\sum_{1}^{\infty}\cos nr\, e^{-n^2 s}.$$

Cette formule, très surprenante *a priori*, appartient à la théorie de la fonction $\mathfrak{S}_0$. Ici, $r = 2\pi x/d$, $s = \pi^2 \mathrm{D}t/d^2$ (d, épaisseur; D, diffusivité thermique).

Il est impossible, lorsque r est nul, de prévoir l'allure, pour s petit, de l'expression du second membre, et c'est le désagrément des séries de ce type, que de ne pas se prêter, par calcul *direct*, à une transformation permettant de répondre à la question posée. Il faut passer par une théorie

savante, quand elle existe, laquelle conduirait alors, par deux voies absolument différentes, aux deux formules, sans donc qu'on ait su passer de l'une à l'autre.

La solution, au moins approchée, consiste à traiter directement la série, somme discrète, comme voisine d'une intégrale s'étendant à l'infini. Ici, par la méthode des trapèzes, on a en effet, en négligeant les effets de courbure :

$$\int_0^{\infty} \cos rn\, e^{-sn^2}\, dn \simeq -\frac{1}{2} + \sum_0^{\infty} \cos nr\, e^{-n^2 s}, \tag{2}$$

d'où l'on déduit

$$1 + 2\sum_1^{\infty} \cos nr\, e^{-n^2 s} \simeq 2\int_0^{\infty} \cos rn\, e^{-sn^2}\, dn \simeq 2\mathcal{R}\int_0^{\infty} e^{irn - sn^2}\, dn.$$

Un changement de variable évident met cette dernière intégrale sous la forme

$$\frac{1}{\sqrt{s}} e^{-\frac{r^2}{4s}} \left[\int_0^{\infty} e^{-u^2}\, du + \int_0^{\frac{ir}{\sqrt{s}}} e^{-u^2}\, du \right].$$

La seconde intégrale est une fonction impaire de $ir : \sqrt{s}$; c'est donc une imaginaire pure, qui disparaît dans la partie réelle, de sorte que, sachant que $\int_0^{\infty} e^{-u^2}\, du$ est égal à $\sqrt{\pi}/2$, on peut écrire la formule, valable pour r et s infiniment petits :

$$1 + 2\sum_1^{\infty} \cos nr\, e^{-n^2 s} \simeq \sqrt{\frac{\pi}{s}}\, e^{-\frac{}{4s}}. \tag{3}$$

C'est bien à quoi se réduit la formule (1) quand on en prend la partie principale en faisant $p = 0$. *On peut donc calculer la partie principale d'une série introduite en thermocinétique, au moyen d'une intégration,* pourvu qu'on sache l'effectuer, au moins avec une certaine approximation.

Il semble qu'on devrait parvenir à une formule rigoureuse, en remplaçant l'équation (2) par le développement asymptotique dit *formule sommatoire d'Euler*. Malheureusement cette formule est inexacte lorsque les termes du développement sont tous nuls au moins à partir d'un certain rang. C'est précisément ce qui se présente ici et se présenterait dans tous ces problèmes, car ils contiennent en facteur les dérivées successives, pour $s = 0$, d'expressions du type $e^{-(a/s)}$.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) *Cf.* en particulier, *Publ. Scient. Techn. Min. Air,* fascicules série grise, nos 224 et 319.

THERMODYNAMIQUE. — *Cryométrie de divers chlorures métalliques dans l'eutectique* LiF-KF. Note (*) de Mlle **Christiane Bourlange** et M. **Saül Ziolkiewicz**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Un certain nombre de chlorures métalliques étant solubles dans l'eutectique LiF-KF et stables à la température de fusion de ce solvant (jamais encore à notre connaissance utilisé en cryométrie), nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant d'étudier le comportement cryométrique de ces chlorures, en solution dans ce milieu.

Celui-ci possède les propriétés d'un solvant cryométrique correct : stabilité et non volatilité au point de fusion. Il donne en outre de bons paliers de solidification, bien reproductibles, à condition d'éliminer les surfusions qui sont fréquentes.

Travaillant donc en l'absence de surfusions et avec le système de mesure potentiométrique très sensible utilisé au laboratoire pour des investigations de ce genre, nous avons obtenu des reproductibilités supérieures au 1/10e de degré. Le creuset et le protège-couple utilisés étaient en platine.

L'eutectique LiF-KF est équimoléculaire comme l'ont établi Bergman et Dergunov (1). Ils ont situé son point de fusion à 492° alors que nos mesures nous ont donné 484°.

Afin de déterminer la chaleur de fusion de l'eutectique, nous avons utilisé divers corps dissous. C'est ainsi que les fluorures de baryum et de strontium nous ont donné des dépressions thermiques maximales et identiques, à molarité égale. Avec les fluorures de sodium et de calcium et le chlorure de potassium, nous avons obtenu des dépressions thermiques molaires différentes, mais toujours plus faibles. Ceci indique la formation de cristaux mixtes entre solvant et soluté, ainsi que l'un de nous a déjà eu l'occasion de le faire observer (2).

La chaleur de fusion retenue, est calculée à partir des résultats cryométriques obtenus avec BaF_2 et SrF_2 dont la solution dans l'eutectique LiF-KF, est idéale, par ailleurs, aux faibles concentrations étudiées.

Cette chaleur de fusion est de 2 930 cal/mol, la constante cryométrique est donc de 16,4.

Les chlorures métalliques utilisés comme corps dissous ont été, avant pesée, soigneusement déshydratés. Une fois mis en solution, nous avons évité toute surchauffe notable, en particulier pour le chlorure de zinc facilement décomposable.

La littérature signale le commencement de volatilisation de AgCl dès 360°. Nous n'avons rien observé de tel. Si, visuellement, le phénomène avait pu nous échapper, il n'aurait pas manqué de se manifester par l'évolution de la dépression thermique qui aurait diminué en fonction du temps. Disons par ailleurs, qu'ayant déterminé récemment la chaleur de fusion

de AgCl, Mme Blanc ([3]) a eu, aussi, l'occasion de constater la non-volatilité de ce sel à sa température de fusion, qu'elle a déterminée à 482° C.

Nos résultats expérimentaux sont traduits graphiquement (*fig.* 1) selon la représentation de Raoult qui fait apparaître, à la limite de dilution ($m = 0$) le nombre de particules dissoutes étrangères au solvant.

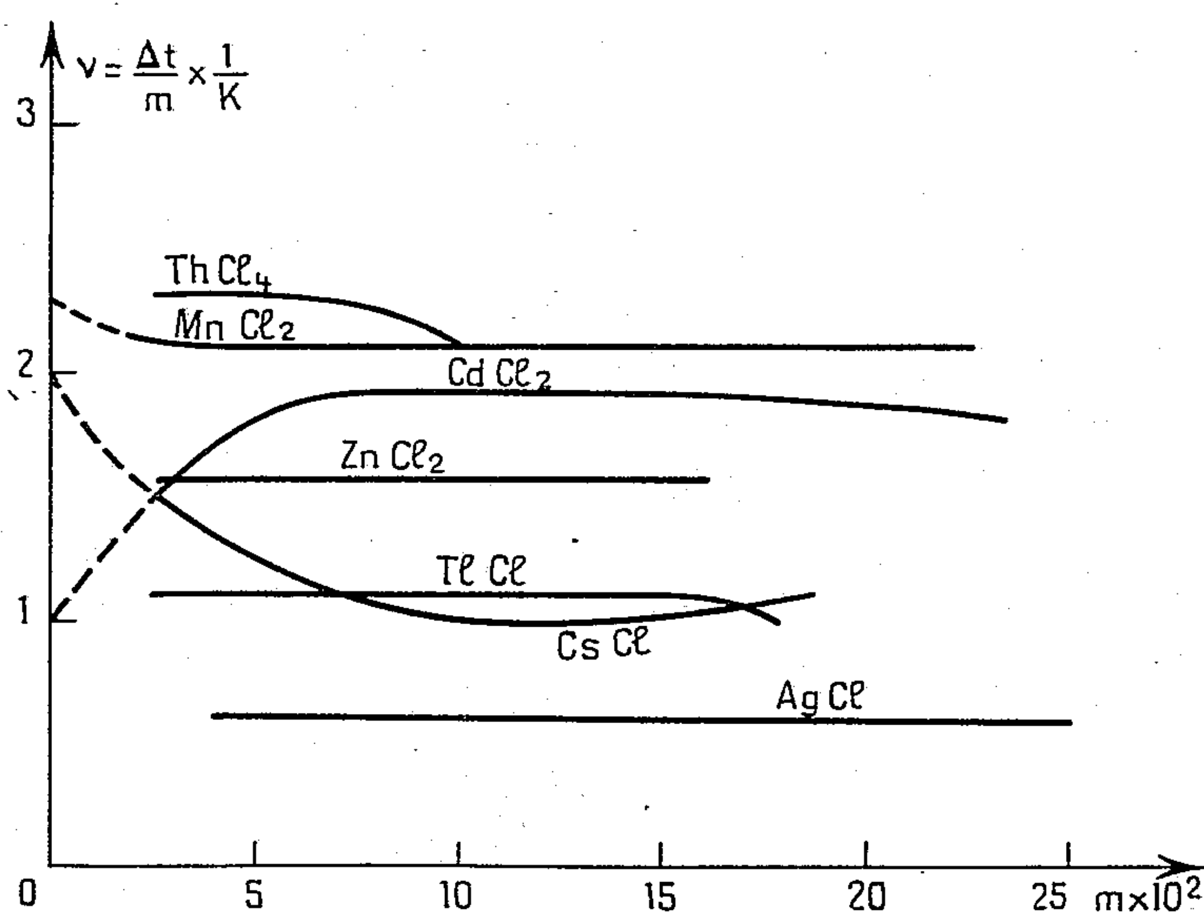


Fig. 1. — Courbes cryométriques.

Ces courbes montrent que, chlorure de cæsium excepté, aucun des chlorures métalliques ayant fait l'objet de cette étude, n'apparaît complètement dissocié à la limite de dilution. Certains (chlorure d'argent en particulier) le sont même si peu, qu'on peut se demander s'il n'y aurait pas formation de cristaux mixtes, empêchant la mise en évidence d'une dissociation, en réalité plus importante.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) A. G. Bergman et E. P. Dergunov, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 31, 1941, p. 753.
(2) Ch. Bourlange, *Thèse Doctorat*, Paris, 1958.
(3) Mme M. Blanc, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 273.

DIÉLECTRIQUES. — *Propriétés générales des titanates de baryum au voisinage de la stœchiométrie.* Note (*) de MM. **Gérard Lapluye**, **Georges Morinet** et **Pierre Palla** †, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

A partir de constituants d'une haute pureté, on a préparé diverses céramiques pour lesquelles le rapport TiO_2/BaO varie de 0,83 à 1,2, et l'on en donne les principales propriétés diélectriques et ferroélectriques.

Les divers travaux concernant le titanate de baryum polycristallin font apparaître des variations importantes dans les propriétés diélectriques des matériaux utilisés. Parmi les facteurs devant rendre compte de ces divergences, il faut tout particulièrement retenir les impuretés et les écarts à la stœchiométrie.

Afin d'éliminer l'influence des impuretés, nous avons utilisé des composants spectroscopiquement purs. Le carbonate de baryum peut être préparé facilement à un degré de pureté élevé. Par contre, il est plus difficile d'obtenir de l'oxyde de titane très pur. Pour réaliser cette condition,

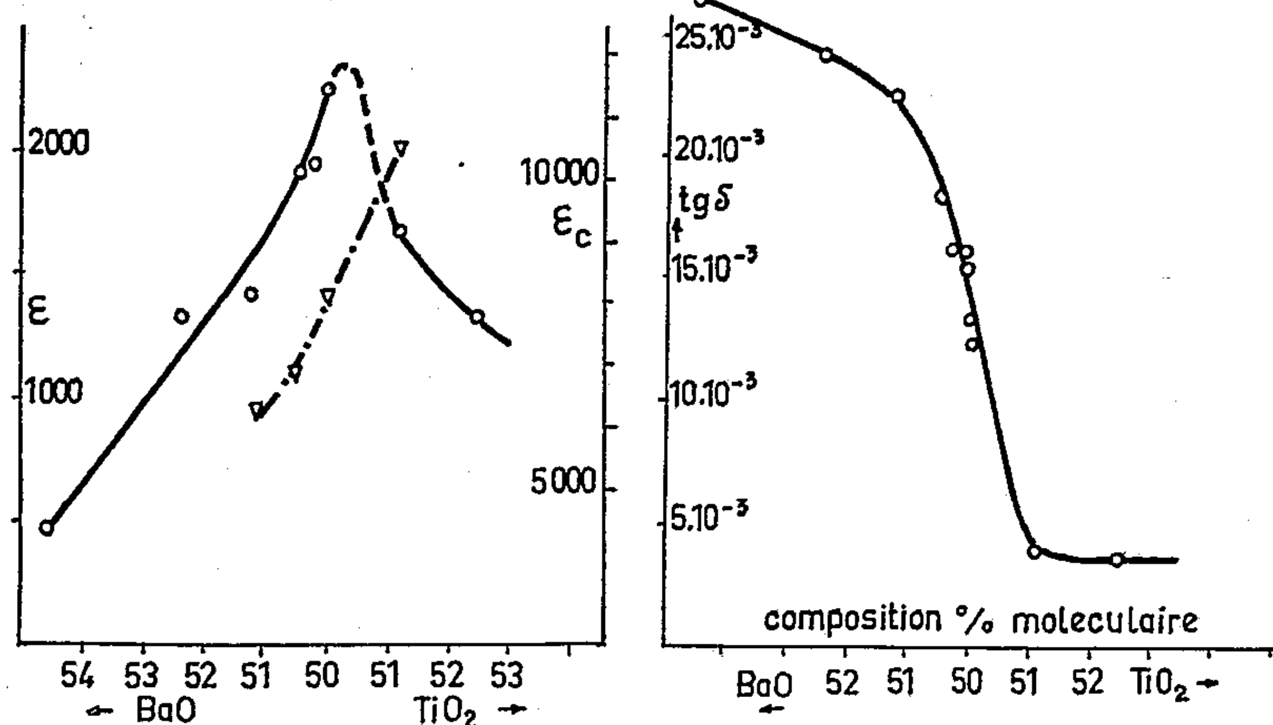


Fig. 1. Fig. 2.

nous avons mis au point une méthode de préparation utilisant le tétrachlorure de titane qui, après addition d'huile de vaseline, est soumis à une distillation fractionnée. Après hydrolyse, le produit obtenu présente à l'analyse spectroscopique une pureté supérieure à celle de l'étalon Johnson-Matthey. Une étude faite sur ces céramiques nous a montré l'influence des températures et des temps de préfrittage et de frittage. En vue de rendre les résultats comparables, nous avons choisi des conditions d'élaboration qui conduisent aux meilleures propriétés. Le rôle de ces paramètres sera discuté ultérieurement. Les constituants, préalablement dosés et homogénéisés avec beaucoup de soins, sont soumis durant 1 h à un préfrittage à 1 250° C. Le titanate de baryum est alors broyé et matricé sous forme

de disques de 10 mm de diamètre et 2 à 4 mm d'épaisseur. Les pastilles sont ensuite frittées à 1 380° C pendant 2 h dans l'air, puis leurs faces sont argentées.

Les mesures de la constante diélectrique (ε) et de la tangente de l'angle de perte (tg δ) sont effectuées sur un pont d'impédance. Les courbes permittivité-température sont obtenues directement à l'aide d'un montage mis au point au laboratoire et permettant l'enregistrement direct. Il est en effet illusoire de tracer la courbe $\varepsilon = f(T)$, par points, la variation très rapide de la permittivité en fonction de la température, en particulier près de la transition au voisinage de 120° C, ne permettant pas une mesure précise au pont.

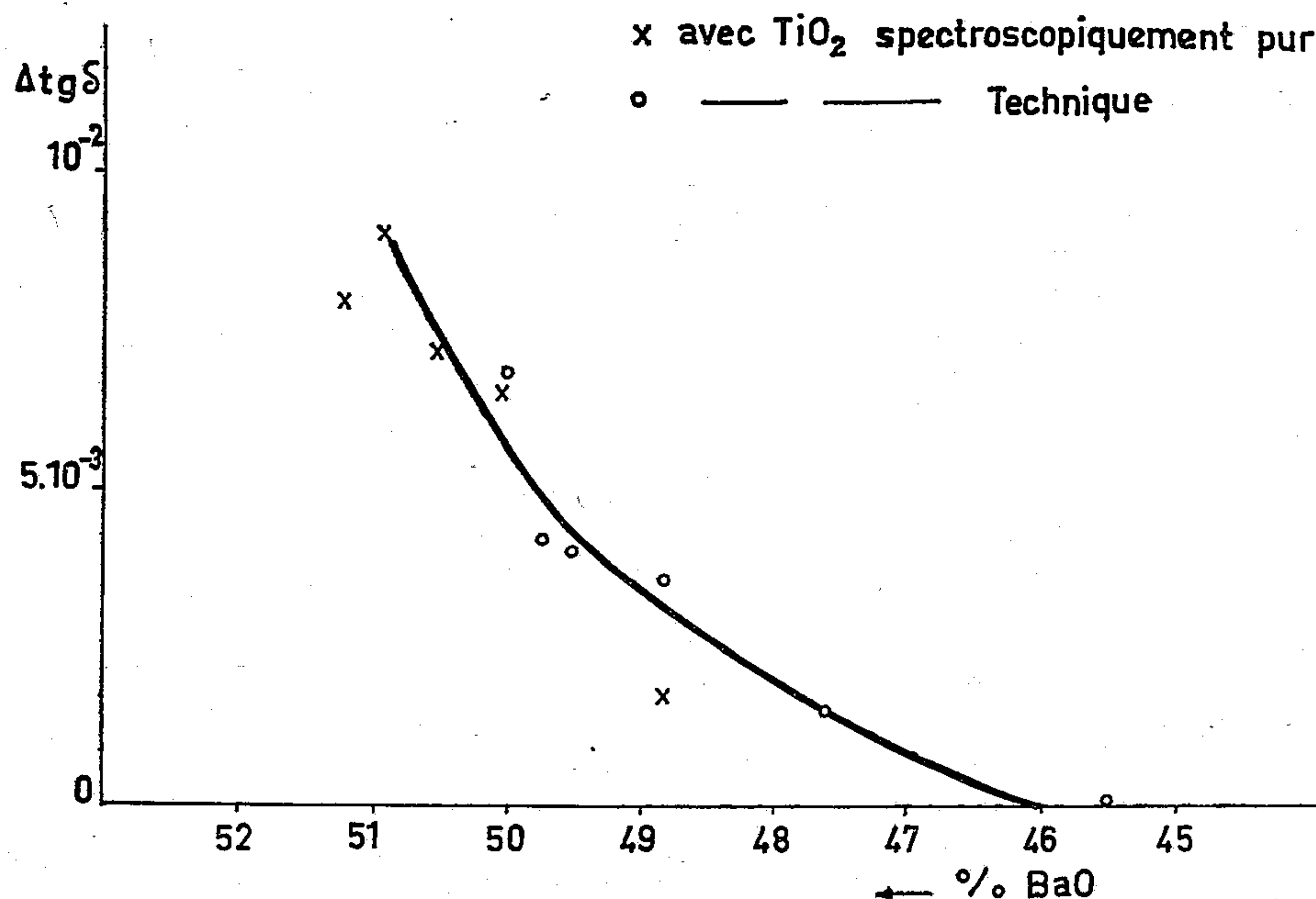


Fig. 3.

Les propriétés du titanate de baryum, stœchiométrique à la précision de nos dosages (2.10^{-3}), sont les suivantes :

ε mesurée à la fréquence de 0,3 MHz et à 20° C : 2245;

tg δ obtenue dans les mêmes conditions : 12.10^{-3}.

Pour étudier l'influence de la composition, nous avons fait varier le pourcentage moléculaire de TiO_2 entre 45,5 et 54,5. La constante diélectrique, à 0,3 MHz et 20° C, présente un maximum accentué à la composition stœchiométrique (*fig.* 1). La décroissance de ε de part et d'autre de cette valeur est plus importante dans le cas des excès de baryum. Les diagrammes X obtenus sur ces matériaux n'ont pas mis en évidence de composés définis ([1]); il s'agit d'une solution solide dans toute cette étendue. La permittivité à la température de Curie (ε_c) augmente avec la teneur en TiO_2 (*fig.* 1, ligne en tirets).

Un enrichissement des produits en oxyde de titane s'accompagne d'une décroissance très importante de la tangente de l'angle de perte au voisinage de la stœchiométrie (*fig.* 2). L'augmentation de tg δ avec la fréquence est d'autant plus sensible que les matériaux sont plus riches en baryum. Dans la figure 3 ont été portés, en fonction de la composition, les différences entre les valeurs de tg δ mesurées aux fréquences de 2 et de 0,3 MHz. On constate également qu'à partir de teneurs en TiO_2 d'environ 53 %, la valeur de tg δ est pratiquement insensible à la fréquence, tout au moins dans la gamme étudiée. Le tracé des cycles d'hystérésis pour une fréquence de 50 Hz et sous un champ électrique appliqué de 15 000 V.cm^{-1}, met en

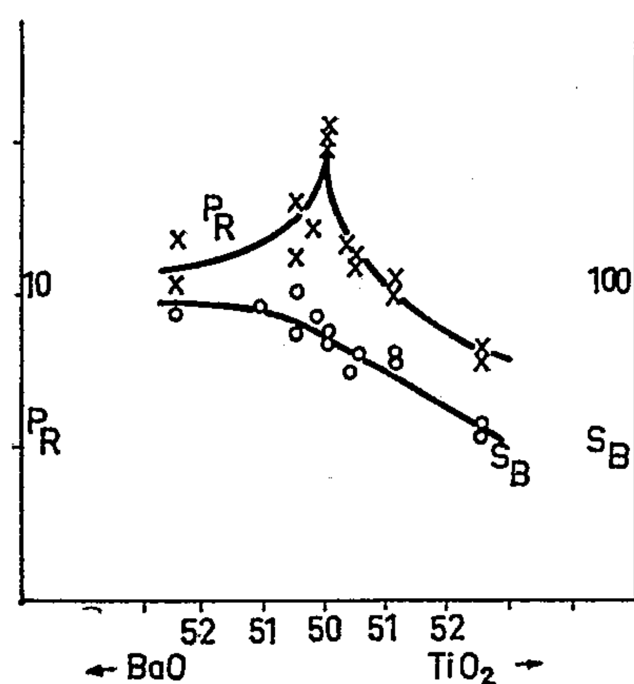


Fig. 4.

évidence une polarisation rémanente (P_r) maximum pour la composition stœchiométrique (*fig.* 4). Les pertes par hystérésis estimées d'après la surface (S_B) des cycles $\left(S_B = k\int E\,dP\right)$, diminuent en même temps que la teneur en baryum. Comme il était prévisible, elles évoluent parallèlement avec le comportement de tg δ.

Nous indiquerons enfin, que les propriétés sont particulièrement stables en fonction du temps, pour les produits de composition 51,2 % en TiO_2.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) D. E. Rase et Rustum Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 38, n° 3, 1955, p. 102-113.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Aberration sphérique de lentilles électrostatiques de révolution pour des faisceaux de grande ouverture. Méthodes de mesure.* Note de MM. **Albert Septier** et **Marcel Ruytoor**, présentée par M. Louis de Broglie.

Définitions. — Soient un point objet A situé sur l'axe d'une lentille L qui en donne une image gaussienne B dans le plan P_0, α la demi-ouverture du faisceau issu de A. Pour chaque valeur α_i de α, l'image de A est un point B_i situé en avant de P_0 et, dans ce plan, on a une tache d'aberration de rayon ρ_i tel que

$$\rho_i = M[C_3\alpha_i^3 + C_5\alpha_i^5 + \ldots],$$

en désignant par M le grandissement linéaire relatif aux points conjugués AB. Pour les faibles valeurs de α_i, le premier terme est seul important, ce qui permet de caractériser une lentille de distance focale f par une seule constante sans dimensions

$$C_S = \frac{C_3}{f}.$$

De nombreux travaux ont été consacrés à la détermination de C_S. Mais pour des faisceaux très ouverts ($\alpha \simeq 15^\circ$), comme ceux qui émergent de certaines sources d'ions intenses, les lentilles électrostatiques employées comme condenseur ont une aberration sphérique très forte : il est alors essentiel de connaître le rayon ρ dans le plan de Gauss, afin de déterminer les constantes C_3 et C_5, et le rayon minimal r_m du cercle de meilleure mise au point situé en avant du plan de Gauss (c'est ce cercle qu'on fait coïncider avec le diaphragme de sortie du tube accélérateur qui suit la source lorsqu'on recherche la luminosité maximale).

Nous avons effectué cette étude pour différentes lentilles unipotentielles en recherchant des structures ayant une aberration aussi faible que possible. Nous avons dû pour cela déterminer ρ, M, f et r_m.

Mesure de ρ *et* M. — Les lentilles étudiées sont de grande dimension : longueur de l'ordre de 20 cm, diaphragmes de 30 à 100 mm. Nous avons utilisé le banc d'optique déjà décrit [1] : un déflecteur à champ électrique tournant permet de simuler un faisceau conique divergent creux issu d'un point A avec une demi-ouverture α variable de 0 à 15°. A une distance p de A, de l'ordre de 3,5 à 5 cm, on place le diaphragme d'entrée de la lentille L.

La trace circulaire du faisceau issu de L est observée sur un écran fluorescent E qui peut se déplacer dans l'enceinte à vide, et qui est photographiée de l'extérieur dans deux positions E_1 et E_2, distantes de D = 40 cm telles que AE_1 = 614 mm et AE_2 = 1014 mm. On mesure sur les photo-

graphies obtenues, les rayons R_1 et R_2 des traces correspondant en E_1 et E_2, à une ouverture α_i ; ces rayons sont comptés négativement lorsque le faisceau recoupe l'axe entre L et E_1.

On peut ainsi calculer l'angle d'ouverture β_i du faisceau émergent $\text{tg}\,\beta_i = (R_2 - R_1)/D$, et le grandissement $M = \text{tg}\,\alpha_i/\text{tg}\,\beta_i$, pour chaque valeur de α, en faisant varier la tension Φ_1 appliquée à la lentille; cette tension est prise sur un potentiomètre haute tension relié à la tension d'accélération Φ_0 des particules.

Pour différentes valeurs de α, on mesure R_1 en E_1 pour différentes polarisations $u = (\Phi_0 - \Phi_1)/\Phi_0$ de la lentille : on obtient ainsi des courbes semblables à celles de la figure 1, relative à la lentille schématisée sur la figure 2, pour $AE_1 = 614$ mm et $p = 38$ mm. On fait de même en E_2.

Fig. 1. Fig. 2.

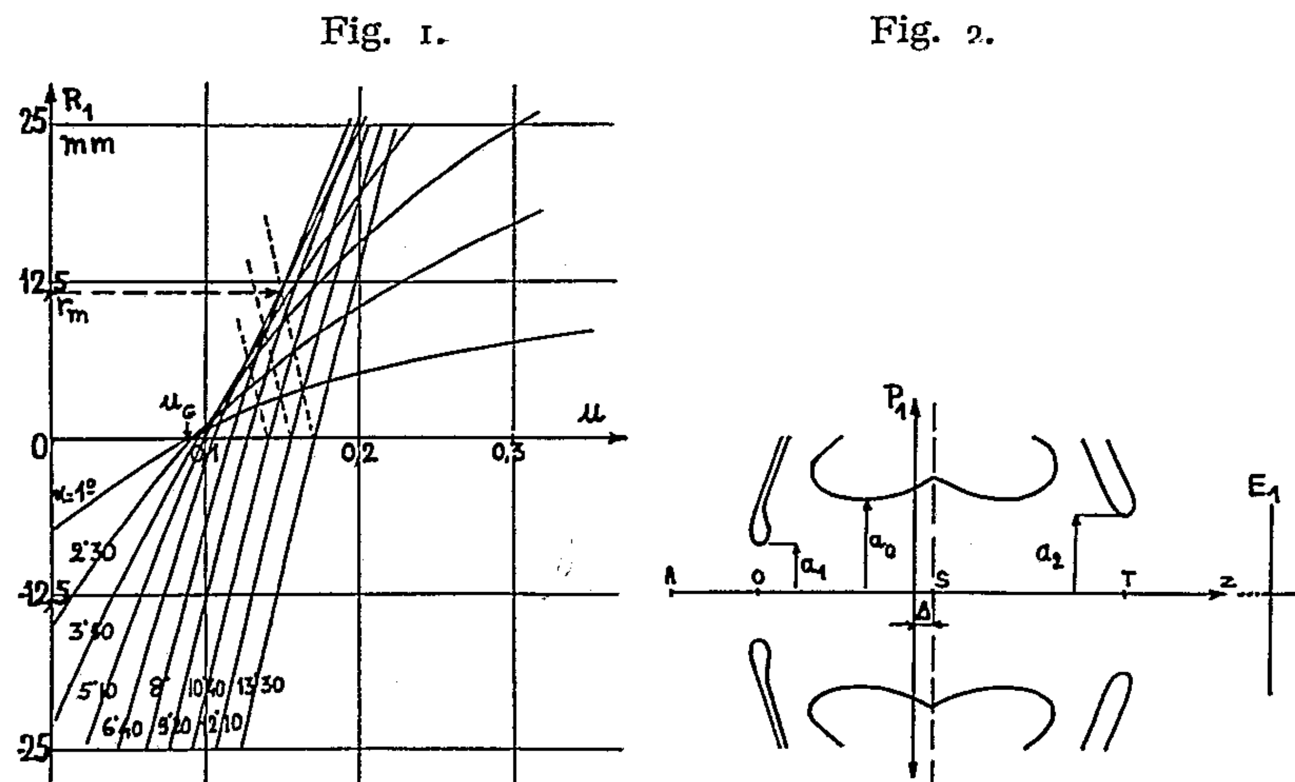


Fig. 1. — Rayon du faisceau creux dans le plan E_1 en fonction de la polarisation u, pour différentes ouvertures.

Fig. 2. — Lentille étudiée L_1.

AO = 38, $AE_1 = 614$; OS = 85, ST = 90, $a_1 = 17,5$, $a_0 = 50$, $a_2 = 40$ mm.

Pour $u = 0$, la lentille mince équivalente est située en P_1, avec $\Delta = 8$ mm.

Pour chaque valeur de α, on obtient ainsi avec précision la valeur de u conduisant à $R_1 = 0$. On extrapole pour $\alpha = 0$ et l'on détermine la polarisation u_G telle que le plan image de Gauss se trouve confondu avec E_1. Pour cette valeur de u_G, on lit immédiatement sur le graphique les valeurs de ρ et l'on trace la courbe $\rho(\alpha)$; en coordonnées logarithmiques, si la constante d'aberration C_5 est négligeable, on doit obtenir une droite de pente 3 : c'est ce qui se produit pour la lentille de la figure 2 (*fig.* 3). Le graphique 1 permet de déterminer rapidement le rayon r_m du cercle de rétrécissement maximal : il suffit d'y reporter les valeurs absolues de R_1 (en pointillé sur la figure 1) et on lit immédiatement, pour un faisceau plein d'ouverture maximale α_{max} : le rayon r_m et la polarisation u_m pour laquelle la section du faisceau est minimum dans le plan de E_1.

Détermination des éléments cardinaux. — Dans une lentille unipotentielle,

les deux distances focales objet et image sont égales, mais, si la lentille est dissymétrique, les plans principaux, confondus pour $u = 0$ dans un plan P_1, ne se déplacent pas de façon symétrique par rapport à P_1. Pour obtenir les éléments cardinaux des lentilles étudiées, nous utilisons un faisceau incident creux parallèle à l'axe, de rayon R_0 (3 mm environ) et en observons la trace en E_1 puis E_2 en fonction de u. Un calcul simple nous donne alors la position du foyer et du plan principal relatifs à la face de sortie, ainsi que la distance focale f. On renouvelle l'opération en retournant la lentille. Cette méthode donne une précision suffisante (3 à 5 % suivant les cas). La figure 4 montre les résultats obtenus avec la lentille

Fig. 3.

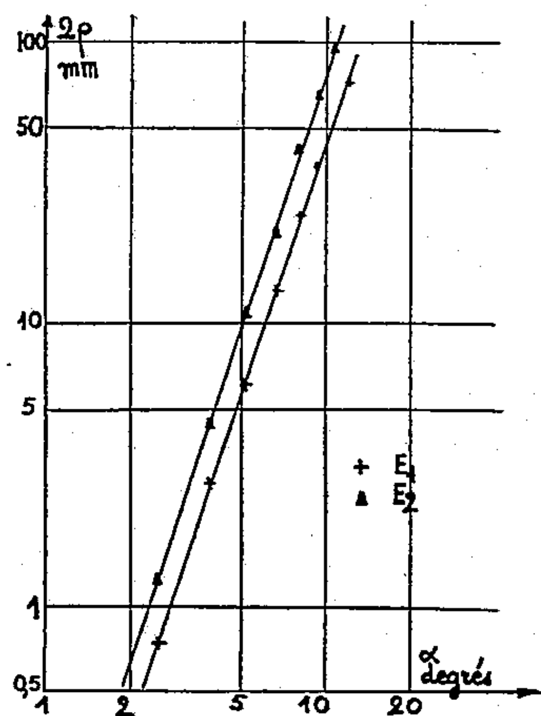


Fig. 4.

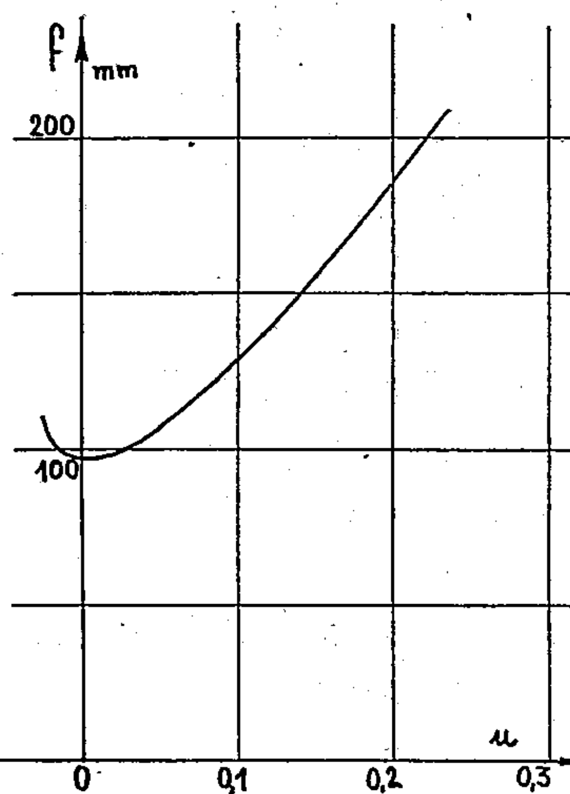


Fig. 3. — Aberration dans le plan de Gauss, lentille L_1.
Fig. 4. — Distance focale de L_1.

précédente, légèrement dissymétrique. Pour $u = 0$, les plans principaux iraient se confondre en un plan P_1 situé à une distance $\Delta = 8$ mm en avant du plan médian de l'électrode centrale.

Calcul des constantes d'aberration. — La courbe de la figure 3 montre que C_3 intervient pratiquement seule jusqu'à $\alpha = 12^o$. Dans le plan de Gauss, le grandissement M, déterminé pour $\alpha = 1^o$ est de $M \simeq 3$, pour $u_G = 0{,}086$. La figure 4 nous donne $f = 123$ mm. On en tire $C_S \simeq 13$. On retrouve une valeur très voisine en utilisant les courbes obtenues dans le plan E_2 situé à 1 m de A ($f \simeq 150$ mm). Pour $\alpha_{max} = 14^o$, le rayon du cercle de meilleure mise au point est de $r_m = 12$ mm en E_1 (si $u_m = 0{,}145$) et $r_m = 19$ mm en E_2, avec $u_m = 0{,}18$. Nous donnerons dans une prochaine publication les résultats de mesures effectuées sur différentes lentilles ayant une aberration plus faible.

(1) A. SEPTIER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1406.

(*Laboratoire d'Électronique, Faculté des Sciences de Paris,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses.*)

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Sur le rôle des électrons π dans la rotation magnétooptique des liaisons éthylénique et acétylénique.* Note (*) de MM. **Fernand Gallais** et **Jean-François Labarre**, présentée par M. Paul Pascal.

On propose, pour l'interprétation de la rotation magnéto-optique des liaisons éthylénique ou acétylénique, une méthode qui permet d'atteindre la contribution propre des électrons π indépendamment de tout support matériel. Cette contribution est particulièrement importante.

L'étude des alcènes et des alcines linéaires nous a permis d'évaluer la modification apportée à la rotation magnétique moléculaire d'un alcane par la création d'une liaison éthylénique ou acétylénique ([1]), ([2]).

Alcènes. — Pour expliciter la différence $(A)_{\text{ène}} - (B) = 62$ μrad qui existe entre la rotation d'un alcène et d'un alcane isologues, il faut décomposer un couple de carbures comme l'éthane et l'éthylène par exemple, en une somme de liaisons interatomiques suivant les principes proposés par ailleurs ([3]), la masse de chaque atome étant partagée également entre toutes les liaisons σ auxquelles celui-ci participe. Dans l'éthane, chaque atome C forme quatre liaisons σ par l'intermédiaire d'orbitales tétraédriques; dans l'éthylène il ne contracte que trois liaisons σ par l'intermédiaire d'orbitales trigonales mais forme en outre une liaison π. Dans ces conditions, on peut décomposer la rotation moléculaire des deux carbures de la manière suivante :

$$[\rho](C_2H_6) = [\rho]\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right) + 6[\rho]\left(\frac{C}{4} - H\right),$$

$$[\rho](C_2H_4) = [\rho]\left(\frac{C}{3} - \frac{C}{3}\right) + 4[\rho]\left(\frac{C}{3} - H\right) + [\rho](\pi),$$

$[\rho](\pi)$ symbolisant la rotation due en propre aux électrons π *indépendamment de tout support matériel.* La rotation des liaisons tétraédriques (C/4 — C/4) ($18{,}5_0$ μrad) et (C/4 — H) ($27{,}2_5$) nous est déjà connue ([3]); celle des liaisons trigonales (C/3 — C/3) et (C/3 — H) ne l'est pas.

La différence entre ces liaisons σ *trigonales* et les liaisons σ *tétraédriques* tient essentiellement à ce que la masse de carbone qu'elles intéressent n'est pas la même et à ce que les électrons responsables de leur formation sont associés dans le premier cas à une orbitale sp^2 et dans le second cas à une orbitale sp^3. On peut certainement, en première approximation, négliger le second facteur étant donné que la différence d'électronégativité entre l'atome de carbone dans ces deux états d'hybridation est assez faible pour que les liaisons correspondantes soient presque de même nature.

Dans ces conditions, on peut admettre que

$$[\rho]\left(\frac{C}{3} - \frac{C}{3}\right) = \frac{4}{3}[\rho]\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right) = \frac{4}{3} \times 18{,}5_0 = 24{,}7 \ \mu\text{rad}$$

ou, ce qui revient au même, écrire

$$[\rho]\left(\frac{C}{3}-\frac{C}{3}\right)=[\rho]\left(\frac{C}{4}-\frac{C}{4}\right)+2\,\delta,\qquad \text{avec}\quad 2\,\delta=24,7-18,5=6,2\,\mu\text{rad}.$$

Par extension, nous admettrons que

$$[\rho]\left(\frac{C}{3}-\frac{C}{4}\right)=[\rho]\left(\frac{C}{4}-\frac{C}{4}\right)+\delta \qquad \text{et} \qquad [\rho]\left(\frac{C}{3}-\mathrm{H}\right)=[\rho]\left(\frac{C}{4}-\mathrm{H}\right)+\delta,$$

ce qui revient à majorer de $\delta=3,1\,\mu$rad la rotation de toute liaison (C/4 — X) pour connaître celle de la liaison (C/3 — X).

La rotation de l'éthylène s'exprime alors de la façon suivante :

$$[\rho](C_2H_4)=[\rho]\left(\frac{C}{4}-\frac{C}{4}\right)+2\,\delta+4[\rho]\left(\frac{C}{4}-\mathrm{H}\right)+4\,\delta+[\rho](\pi)$$

et, par suite,

$$[\rho](C_2H_4)-[\rho](C_2H_6)=(A)_{\text{ène}}-(B)=6\,\delta+[\rho](\pi)-2[\rho]\left(\frac{C}{4}-\mathrm{H}\right).$$

Donc, pour une double liaison (en toute position autre que 2-3) :

$$6\,\delta+[\rho](\pi)=(A)_{\text{ène}}-(B)+2[\rho]\left(\frac{C}{4}-\mathrm{H}\right)=62+2\times 27,2_5=116,_5\,\mu\,\text{rad}$$

et par suite

$$[\rho](\pi)=116,_5-6\times 3,_1\simeq 98\,\mu\text{rad}.$$

Ce résultat fait apparaître d'une manière particulièrement frappante l'activité exceptionnelle des électrons π du point de vue de l'effet Faraday, celle-ci étant sans doute due à leur grande mobilité. Détachés ici de tout fragment pondérable, ils apportent en effet à la rotation moléculaire d'un alcène une contribution supérieure à celle de cinq liaisons σ (C/4 — C/4).

Alcynes. — En décomposant la rotation magnétique moléculaire d'un alcyne, l'acétylène par exemple, de la même manière que celle d'un alcène, on peut écrire

$$[\rho](C_2H_2)=[\rho]\left(\frac{C}{2}-\frac{C}{2}\right)+2[\rho]\left(\frac{C}{2}-\mathrm{H}\right)+[\rho](\pi).$$

La rotation des liaisons *digonales* (C/2 — C/2) et (C/2 — H) est calculée comme celle des liaisons *trigonales* correspondantes. On trouve ainsi :

$$[\rho]\left(\frac{C}{2}-\frac{C}{2}\right)=\frac{4}{2}[\rho]\left(\frac{C}{4}-\frac{C}{4}\right)=2\times 18,5=37,0\,\mu\text{rad}$$

ou encore

$$[\rho]\left(\frac{C}{2}-\frac{C}{2}\right)=[\rho]\left(\frac{C}{4}-\frac{C}{4}\right)+2\,\delta',\qquad \text{avec}\quad 2\,\delta'=37,0-18,5=18,5\,\mu\text{rad}.$$

Par extension, nous admettons que

$$[\rho]\left(\frac{C}{2}-\mathrm{H}\right)=[\rho]\left(\frac{C}{4}-\mathrm{H}\right)+\delta',$$

ce qui revient à majorer de $\delta' = 9{,}2_5$ μrad la rotation de toute liaison (C/4 — X) pour connaître celle de la liaison (C/2 — X).

La rotation de l'acétylène peut alors s'exprimer ainsi :

$$[\rho](C_2H_2) = [\rho]\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right) + 2\,\delta' + 2[\rho]\left(\frac{C}{4} - H\right) + 2\,\delta' + [\rho](\pi),$$

d'où

$$(A)_{yne} - (B) = 45{,}6 = [\rho](C_2H_2) - [\rho](C_2H_6) = 4\,\delta' + [\rho](\pi) - 4[\rho]\left(\frac{C}{4} - H\right).$$

Donc, pour une triple liaison (en toute position autre que 2-3) :

$$4\,\delta' + [\rho](\pi) = 45{,}6 + 4 \times 27{,}2_5 = 154{,}_6\ \mu\text{rad}$$

et par suite

$$[\rho](\pi) = 154{,}_6 - 37{,}0 \simeq 118\ \mu\text{rad},$$

ce qui correspond à une rotation de 118/2 = 59 μrad par paire d'électrons π Les électrons π « acétyléniques » sont donc moins actifs que les électrons π « éthyléniques ». L'effet Faraday qui leur correspond demeure toutefois encore très intense puisque chaque paire de ces électrons apporte à la rotation de la molécule une contribution supérieure à celle de trois liaisons σ (C/4 — C/4).

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1890.
(2) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2045.
(3) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.* (sous presses).

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Influence des neutrons rapides sur la recombinaison des paires « électron-trou » dans le germanium.* Note (*) de MM. **Nguyen Van Dong** et **André Barraud**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons essayé de déterminer les positions des niveaux de recombinaison et les probabilités de capture des trous et des électrons dans le germanium des types N et P, à la suite des bombardements par des neutrons rapides.

Nous avons essayé de déterminer les positions des niveaux de recombinaison et les probabilités de capture des trous et des électrons dans le germanium de types N et P, à la suite des bombardements par des neutrons rapides.

Cristaux N. — On sait que l'équation de Shockley-Read donnant la durée de vie des porteurs minoritaires est indéterminée en ce qui concerne la position du niveau de recombinaison. Dans les travaux publiés jusqu'à présent, on a supposé que ce niveau est dans la moitié supérieure de la bande interdite. Ainsi, l'équipe d'Oak-Ridge ([1]), en étudiant les variations de la durée de vie des porteurs minoritaires dans le germanium N en fonction du flux intégré des neutrons rapides, a trouvé que ce niveau est à 0,20 eV du bas de la bande de conduction. On a conclu alors que l'interstitiel neutre est responsable de la recombinaison.

Nous avons étudié sur un cristal N après une irradiation par des neutrons rapides d'un réacteur nucléaire, la durée de vie en fonction de la température (*fig.* 1). Cette étude nous a permis de lever l'indétermination sur le niveau des centres recombinants. En effet, si l'on écrit l'équation de Shockley-Read sous la forme

$$\tau = \tau_{p0} + \frac{\tau_0 N_0}{n_0} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \tag{1}$$

avec

$$\tau_0 N_0 = \tau_{p0} N_c \quad \text{ou} \quad \tau_{n0} N_v, \qquad \varepsilon = E_c - E_t \quad \text{ou} \quad E_t - E_v.$$

Les paramètres écrits ici ont des notations classiques.

La courbe expérimentale $\tau = f(1/T)$ donne

$$\tau_{p0} = 7.10^{-6}\,\text{s}; \qquad \varepsilon = 0{,}23\,\text{eV}.$$

On calcule ensuite $\tau_0 N_0$ pour une température connue, ce qui donne

$$\tau_0 N_0 = 5{,}5.10^{13}\,\text{cm}^{-3}/\text{s} \quad (\text{à } 300^\circ\,\text{K}).$$

Comme $\tau_{p0} N_0 = 2{,}2.10^{14}\,\text{cm}^{-3}/\text{s}$, donc nettement supérieur à $\tau_0 N_0$, on déduit que

$$\tau_0 N_0 = \tau_{n0} N_v.$$

Le niveau des centres est donc dans la moitié inférieure de la bande interdite, distant de 0,23 eV du haut de la bande de valence.

On déduit de τ_{p0} et de τ_{n0} les probabilités de capture des électrons et des trous, connaissant la densité des défauts à l'aide des mesures de variation de résistivité. Nous avons trouvé ainsi

$$C_p = 3.10^{-8}\ \mathrm{cm^3/s}, \qquad C_n = 1,2.10^{-7}\ \mathrm{cm^3/s}.$$

Cristaux P. — L'identification du niveau de recombinaison n'a pas été possible dans ce cas en utilisant la méthode précédente. En effet, l'étude de la variation de la durée de vie en fonction de la température après irradiation n'a pas permis d'atteindre le terme τ_{n0} (*fig.* 2, courbe A).

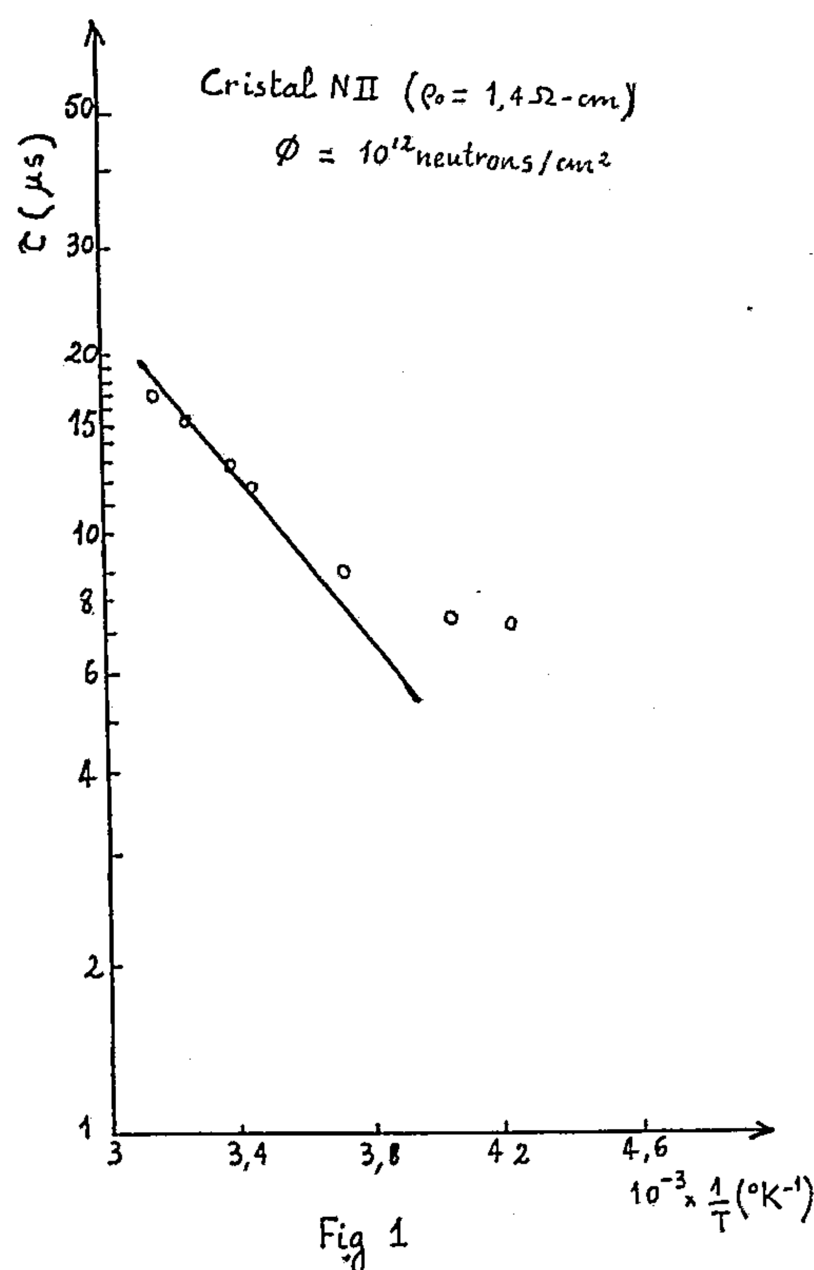


Fig 1

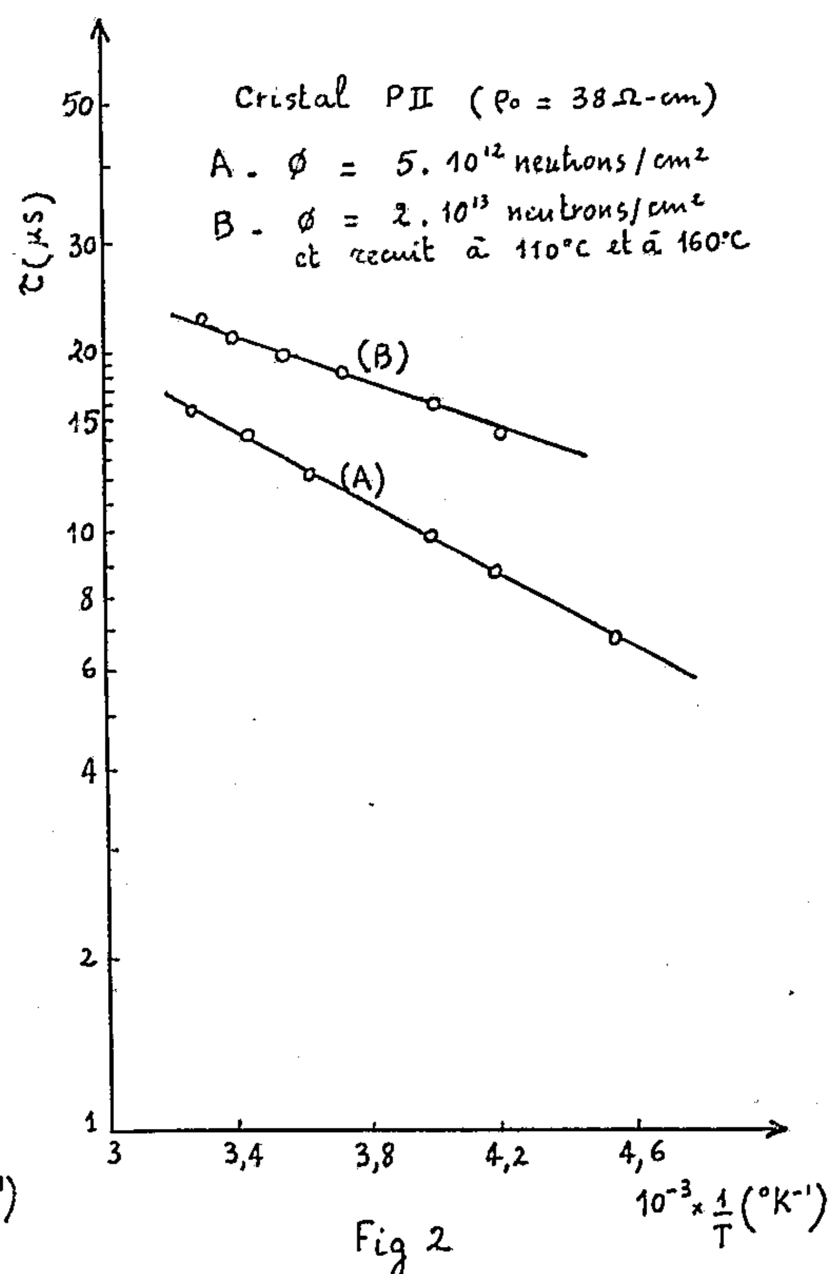


Fig 2

La valeur du niveau ainsi déterminée suggère qu'il est dans la moitié inférieure de la bande interdite; on trouve effectivement : $E_t - E_v = 0,07$ eV. Cependant l'étude de la variation de la durée de vie en fonction du flux intégré des neutrons pour deux cristaux, nous donne un niveau nettement différent : $E_t - E_v = 0,26$ eV ([2]). Curtis et al. ([3]) ont observé également ce comportement anormal dans le germanium P. Ils ont essayé de l'expliquer en postulant que la recombinaison des paires « électron-trou » est régie par deux niveaux correspondant aux deux états d'ionisation de l'interstitiel. Nos expériences de recuit ne semblent pas confirmer ce point de vue. Après avoir été bombardés à des flux plus élevés faisant changer nettement la densité des porteurs libres, quelques cristaux ont été chauffés à 110° C puis à 160° C. Nous avons constaté une guérison complète pour la résis-

tivité, mais partielle pour la durée de vie. Si l'on suppose que le recuit tend à faire disparaître de préférence les interstitiels qui sont dans le germanium essentiellement des centres accepteurs, ces résultats incitent à penser que les lacunes agissent aussi comme centres de recombinaison. Cette hypothèse paraît confirmée par l'étude de la durée de vie en fonction de la température après recuit (*fig.* 2, courbe B). L'allure de la courbe expérimentale montre en effet un niveau très proche de la bande de valence ($E_t - E_v \simeq 0{,}02$ eV) et qui est identifiable avec le premier niveau de la lacune.

(*) Séance du 7 septembre 1959.

(1) CURTIS, CLELAND, CRAWFORD et PIGG, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 1161.
(2) NGUYEN VAN DONG et A. BARRAUD, *Rapport C. E. A.*, juillet 1959.
(3) CURTIS, CLELAND et CRAWFORD, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 1722.

(*Centre d'Études nucléaires, Saclay.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Stabilité thermique d'électrodes de carbone au contact de couches cristallines de sulfure de cadmium.* Note de MM. **Marcel-Henri Boisot**, **Gérard Cohen-Solal** et **François Teissier du Gros**, présentée par M. André Léauté.

Les expériences décrites montrent que des électrodes en carbure évaporé, au contact de couches cristallines de sulfure de cadmium, ne diffusent pas dans celui-ci lors d'un chauffage à 500° C sous vide. L'activation du sulfure de cadmium en est facilitée.

L'extrême sensibilité de certains semi-conducteurs, notamment du sulfure de cadmium, à des traces d'impuretés, risque d'affecter d'erreurs importantes les mesures électriques sur des cellules semi-conductrices munies d'électrodes, lorsque celles-ci sont portées à une température où les effets de diffusion commencent à se manifester. Nous avons donc recherché un matériau d'électrode qui présenterait les caractéristiques suivantes :

a. être suffisamment conducteur pour jouer le rôle d'électrode;

b. être inaltérable entre la température ambiante et 500° C environ;

c. présenter une diffusion indécelable dans le sulfure de cadmium dans cet intervalle de température.

Les essais dont nous rendons compte ont porté sur le carbone, en couches évaporées. Ils ont montré que ce corps répondait aux trois exigences ci-dessus.

Nos expériences ont porté sur des couches de sulfure de cadmium de 20 μ d'épaisseur environ, évaporé dans une atmosphère résiduelle d'argon, sous un vide de 10^{-5} mm Hg environ. Les cellules ont été obtenues au cours d'une même opération et placées dans des conditions géométriques identiques. Le carbone a été évaporé sous vide en faisant passer un courant d'une quarantaine d'ampères entre deux pointes de graphite spectroscopiquement pur.

Dans ce qui suit, les modalités de fabrication des cellules sont décrites en utilisant les abréviations suivantes :

— CdS désigne l'opération de dépôt de la couche de sulfure de cadmium;

— tt, en indice, indique un traitement thermique qui consiste à porter la cellule (munie d'électrodes ou non) à une température de 500° C pendant 2 h sous vide, le refroidissement s'étalant sur une durée de 2 h.

— E désigne l'opération de dépôt d'électrodes de carbone.

Quatre types de cellules ont été composés, à savoir :

Cellules n° 1 : $(CdS)_{tt} + E$;

» n° 2 : $CdS + E$;

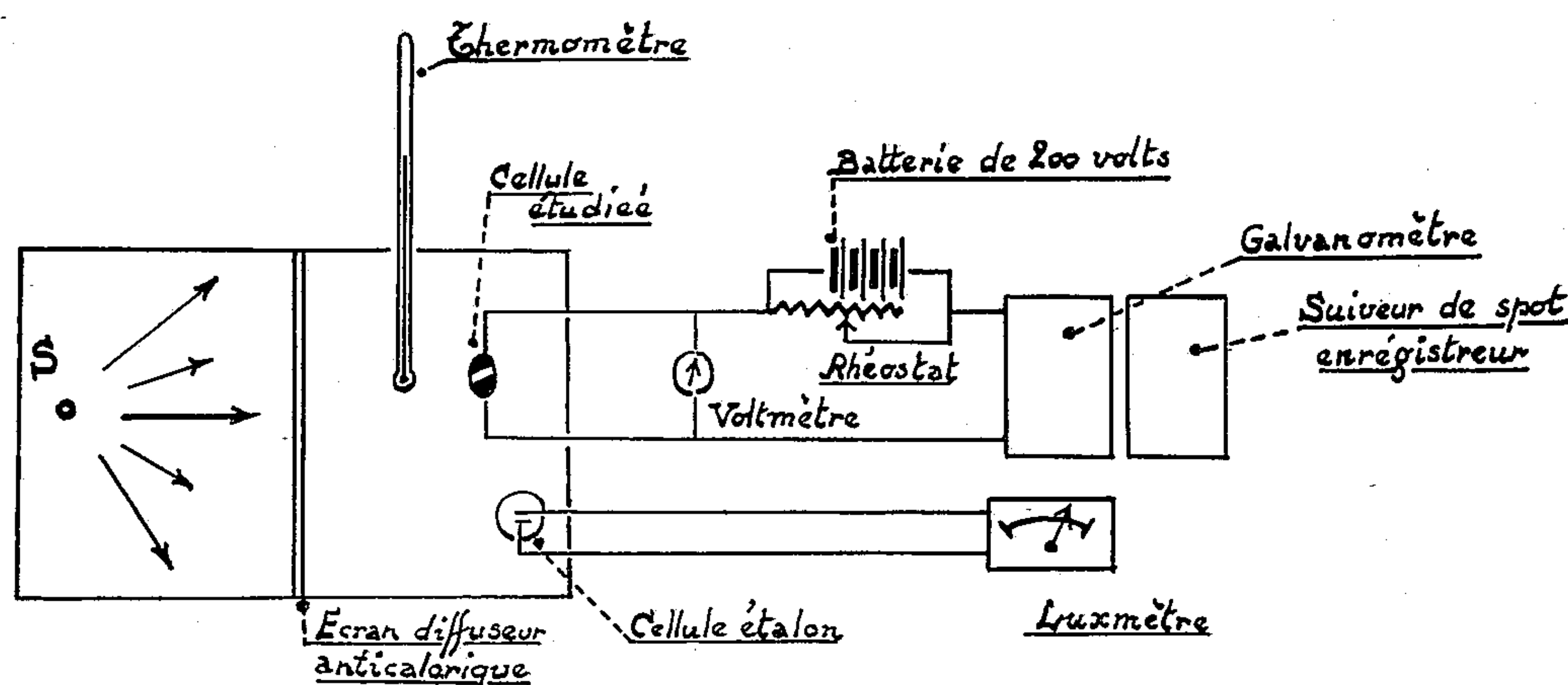
» n° 3 : $(CdS + E)_{tt}$;

» n° 4 : $E_{tt} + CdS$.

Les cellules ainsi fabriquées ont été soumises aux mesures comparatives suivantes :

Les cellules sont placées dans une enceinte à température constante. Elles sont essayées à l'obscurité, puis sous des éclairements de 100 et 300 lx mesurés par une cellule photoélectrique étalon. Un potentiomètre automatique fait varier la tension de 0 à 150 V, puis de cette dernière valeur à 0.

Pour ces mesures, le montage expérimental est le suivant :



L'enregistrement fait ressortir une courbe symétrique par rapport à la valeur maximale. Pour une tension déterminée, appliquée à l'ensemble des quatre cellules, on obtient ainsi en fonction de l'éclairement des valeurs du courant qu'on peut comparer.

On trouvera ci-dessous, à titre d'exemple, le tableau obtenu pour une tension de 120 V.

Tableau des mesures obtenues pour une tension de 120 V.

Cellules n°	Éclairement (lx).	Courant cellule en 10^{-6} A.
1	0	1.10^{-3}
	100	0,16
	300	0,33
2	0	0,03
	100	0,75
	300	1,46
3	0	$1,6.10^{-3}$
	100	0,16
	300	0,32
4	0	0,04
	100	0,75
	300	1,32

La comparaison des cellules 1 et 2 fait apparaître l'effet du traitement thermique sur la couche de sulfure de cadmium seule, celle des cellules 2 et 4 l'effet du même traitement sur l'électrode de carbone seule, enfin

celle des cellules 2 et 3 l'effet du traitement sur la cellule de sulfure munie de ses électrodes.

De ces mesures, on dégage les conclusions suivantes :

1° Le rapport des courants mesurés sous éclairements de 100 et 300 lx est, pour toutes les tensions, voisin de 2. Aux erreurs expérimentales près, ce rapport semble être indépendant de l'histoire de la cellule et n'être pas influencé par le traitement appliqué aux électrodes.

2° Le traitement thermique tt du sulfure de cadmium modifie, à la fois, sa conductibilité propre, manifestée par le courant d'obscurité, et ses propriétés photoconductives.

3° La résistance de l'électrode de carbone est trop faible, comparée à celle du sulfure de cadmium, pour que sa variation provoquée par le traitement thermique tt joue un rôle appréciable dans la mesure des courants. C'est ce qui fait ressortir la comparaison des cellules 2 et 4.

4° Le courant d'obscurité et le photocourant d'un semi-conducteur sont modifiés par l'addition d'impuretés. Or, la comparaison des cellules 1 et 3 montre que les électrodes de carbone n'apportent, sous l'influence du tt, aucune modification appréciable des courants, ce qui nous permet de conclure à une diffusion non décelable du carbone dans le sulfure de cadmium.

Dans les cas où l'inconvénient du contact non ohmique du carbone sur des couches cristallines de sulfure de cadmium est sans conséquence, l'avantage de ces électrodes est donc qu'elles permettent de soumettre les cellules à des traitements thermiques, pour faire diffuser par exemple un activateur, sans craindre de voir le carbone diffuser dans le semi-conducteur et perturber ses propriétés.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Calcul de la constante de diffusion multiple et du bruit de fond dans la méthode du centre de gravité.* Note (*) de Mlle **Brigitte Dépaux** et M. **Tsai-Chü**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On établit des relations entre la différence seconde de la flèche, la diffusion multiple et le bruit de fond dans la méthode du centre de gravité.

1. Dans la mesure de la diffusion multiple, on partage une trace en cellules fondamentales de longueurs égales. On choisit la longueur des cellules de telle sorte que la diffusion multiple soit quatre fois plus grande que le bruit de fond provenant de la mesure. La précision des résultats dépendant du nombre de cellules disponibles est donc limitée pour les traces courtes. Molière [1] a proposé de mesurer la flèche du centre de gravité des grains d'une petite cellule et de prendre la moyenne des flèches de deux petites cellules pour une cellule double. Cette méthode a pour effet de diminuer le bruit de fond et elle est particulièrement recommandée pour des mesures précises. L'un [2] de nous l'a déjà appliquée à une trace courte de méson K négatif. Dans l'expérience, on divise chaque cellule fondamentale en m sous-cellules (*fig.* 1), on mesure la flèche $(y_1, y_2, \ldots, y_m)$ des grains situés au milieu de chaque sous-cellule et l'on prend la moyenne de ces flèches comme flèche de la cellule fondamentale. La différence seconde des flèches moyennes est représentée par

$$(1)\quad D(m)=\frac{y_1+y_2+\ldots+y_m}{m}-\frac{2(y_{m+1}+y_{m+2}+\ldots+y_{2m})}{m}+\frac{y_{2m+1}+y_{2m+2}+\ldots+y_{3m}}{m}.$$

2. Pour établir des relations entre la différence seconde $D(m)$, la diffusion multiple et le bruit de fond, il nous faut d'abord exprimer $D(m)$ en fonction des différences secondes des flèches des sous-cellules :

$$d_2=y_1-2y_2+y_3,\qquad d_3=y_2-2y_3+y_4,\qquad \ldots.$$

Considérons un cas simple, c'est-à-dire une cellule fondamentale contenant cinq sous-cellules, nous avons :

$$\begin{aligned}(2)\quad 5D(5)&=(y_1+y_2+\ldots+y_5)-2(y_6+y_7+\ldots+y_{10})+(y_{11}+y_{12}+\ldots+y_{15})\\&=(y_1-2y_2+y_3)+3y_2+y_4+y_5-2(y_6+y_7+\ldots+y_{10})+(y_{11}+\ldots+y_{15})\\&=d_2+(3y_2-6y_3+3y_4)+6y_3-2y_4+y_5-2(y_6+y_7+\ldots+y_{10})+(y_{11}+\ldots+y_{15})\\&=d_2+3d_3+6y_3-2y_4+y_5-2(y_6+\ldots+y_{10})+(y_{11}+y_{12}+\ldots+y_{15})\\&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\&=d_2+3d_3+6d_4+10d_5+15d_6+18d_7+19d_8\\&\quad+18d_9+15d_{10}+10d_{11}+6d_{12}+3d_{13}+d_{14}.\end{aligned}$$

D'une manière générale, nous avons

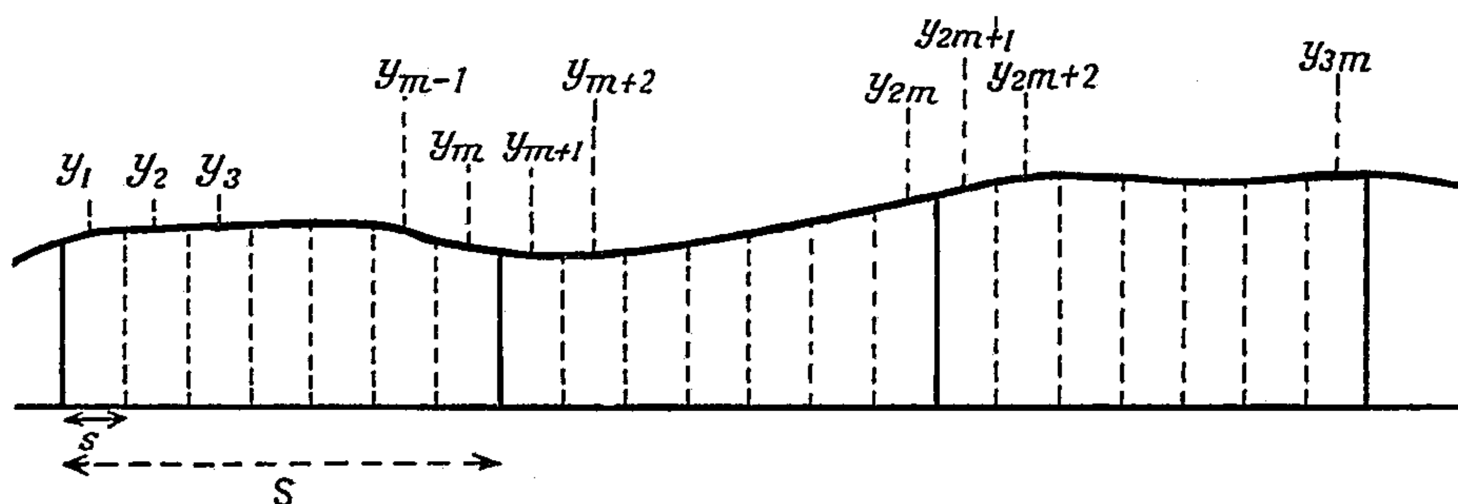
$$(3)\qquad mD(m)=\sum_{1}^{m+1}C_n^2\,d_n+\sum_{m+2}^{2m-1}a_n\,d_n+\sum_{2m}^{3m}C_{3m-n+1}^2\,d_n.$$

Dans la relation (3), il y a $3m$ termes au total : les coefficients sont les suivants :

$C_n^2 = n(n-1)/2$, avec n variant de 1 jusqu'à $m+1$;

$C_{3m-n+1}^2 = (3m-n+1)(3m-n)/2$, avec n variant de $2m$ jusqu'à $3m$;

$a_n = (n-1)\ (2m+2-n)/2 + \sum_{x=m+2}^{n} (2m-x)$, pour les $m-2$ termes intermédiaires, n variant de $m+2$ à $2m-1$.



3. On peut prévoir que la constante de diffusion multiple doit être plus petite dans la méthode du centre de gravité que dans la méthode ordinaire, parce que la moyenne des flèches diminue la dispersion des flèches individuelles. Par multiplication des relations analogues à (2) et par simplification des produits à l'aide des relations ([3]) valables pour les sous-cellules

$$d_i^2 = K^2 s^3 + e^2, \qquad \overline{d_{-i}\, d_{i+1}} = \frac{1}{4} K^2 s^3 - \frac{2}{3} e^2 \qquad \text{et} \qquad \overline{d_i\, d_{i+2}} = \frac{e^2}{6},$$

nous obtenons

$$\overline{D_i(5)^2} = \frac{2594}{25} K^2 s^3 + \frac{e^2}{5} = 0{,}83\,008\, K^2 S^3 + \frac{e^2}{5} \qquad (S = 5s),$$

$$\overline{D_i(5)\, D_{i+1}(5)} = \frac{4041}{4 \times 25} K^2 s^3 - \frac{2}{15} e^2 = 0{,}32\,328\, K^2 S^3 - \frac{2}{3}\left(\frac{e^2}{5}\right),$$

$$\overline{D_i(5)\, D_{i+1}(5)} = \frac{146}{4 \times 25} K^2 s^3 + \frac{1}{30} e^2 = 0{,}01\,168\, K^2 S^3 + \frac{1}{6}\left(\frac{e^2}{5}\right),$$

K est la constante de diffusion multiple pour les sous-cellules de longueur s. Le bruit de fond des sous-cellules (e) est divisé par un facteur $\sqrt{m}$. Des relations analogues peuvent être établies de la même façon pour n'importe quelle valeur de m. On peut les appliquer directement dans les mesures ([4]) de traces de hautes énergies.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

([1]) G. Molière, *Z. Naturf.*, 10 *a*, 1955, p. 177.

([2]) Tsai-Chü, *Nuovo Cimento*, 10, 1958, p. 435.

([3]) B. d'Espagnat, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 74.

([4]) B. Dépaux et Tsai-Chü, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 404.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Diffusion élastique et inélastique de particules* α *de* 44 MeV *sur des isotopes séparés du zinc.* Note (*) de MM. **René Beurtey**, **Philippe Catillon**, **Robert Chaminade**, Mme **Henriette Faraggi**, MM. **André Papineau** et **Jacques Thirion**, présentée par M. Francis Perrin.

Cette étude prolonge celle effectuée par diffusion de protons de 11 MeV ([1]). On remarque à nouveau l'excitation préférentielle des niveaux situés au voisinage de 1 et 2,8 MeV et l'on étudie les distributions angulaires correspondantes.

Moyens expérimentaux et résultats. — 1° La détection se fait par cristal à des angles de diffusion supérieurs à 20°; nous utilisons, au-dessous de 20°, un électroaimant analysant l'énergie des particules secondaires et permettant une résolution finale en énergie de 0,5 %. 2° Pour $\theta_{lab} > 20°$, la résolution est donnée par une largeur à mi-hauteur de 1 % environ (détection par cristal). Un spectre en énergie est présenté sur la figure 1; il montre l'excitation préférentielle des niveaux numérotés 1 et 4 dans notre précédente publication ([1]). Les distributions angulaires sont présentées sur les figures 2 à 6.

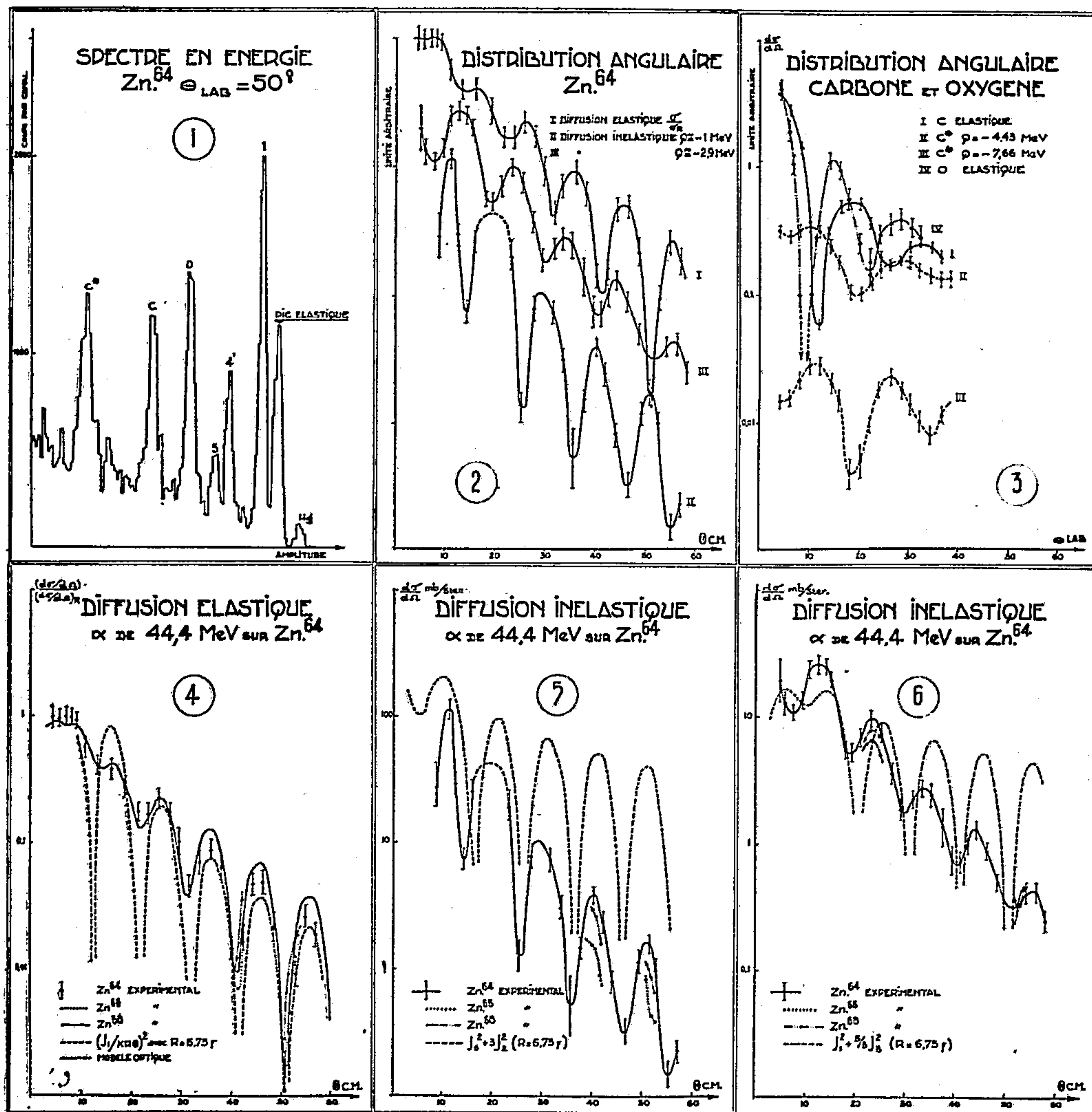
Discussion. — Les distributions angulaires présentent, aussi bien pour le groupe α correspondant à l'état fondamental que pour ceux correspondant aux niveaux étudiés, des oscillations accentuées caractéristiques des figures de diffraction observées dans les interactions de surface. En outre, les oscillations de la distribution angulaire correspondant au niveau 1 sont nettement en opposition de phase, celles correspondant au niveau 4 en phase avec les oscillations de la distribution angulaire correspondant à l'état fondamental.

Les rapports des sections efficaces différentielles inélastiques pour les trois isotopes (64, 66, 68) sont voisins de ceux obtenus dans le cas de la diffusion (p, p') ([1]) et le sont également des rapports observés dans le cas de l'excitation coulombienne ([2]); ceci indique la nature collective des excitations en cause.

Le premier niveau est bien connu : il s'agit d'un niveau 2^+. L'interprétation du niveau 4 est plus délicate. *A priori*, il peut s'agir du triplet $(0^+ \, 2^+ \, 4^+)$ prédit par Scharff-Goldhaber-Weneser ([3]) pour les niveaux de vibration de la région $50 < A < 70$. Il peut s'agir également d'un niveau de vibration octupolaire ainsi que Lane ([4]) l'a suggéré pour l'interprétation des « bosses » observées dans les diffusions (p, p') par Cohen ([5]) et (α, α') par Wall ([6]).

Comparaison avec les théories. — 1. *Diffusion élastique.* — Des calculs, utilisant le modèle optique entrepris à Saclay, donnent un assez bon accord avec la distribution angulaire des α diffusés élastiquement (*fig.* 4). Le potentiel nucléaire utilisé était de la forme $(V + iW)\,[1 + \exp(r - R)/a]^{-1}$.

La courbe théorique présentée correspond aux paramètres : V = — 50 MeV, W = — 20 MeV, R = 6,3.10^{-13} cm, a = 0,55.10^{-13} cm. (Une étude systématique de variation de paramètres en vue d'un meilleur accord n'a pas été faite.) Le modèle approché de diffusion par un disque noir conduit à R = 6,75.10^{-13} cm (*fig.* 4).



2. *Diffusion inélastique.* — Nous avons utilisé le modèle proposé par Blair [7] où le noyau est totalement absorbant et à surface déformée; ce modèle a l'avantage de donner immédiatement les relations de phase entre les oscillations des distributions angulaires correspondant aux différents niveaux finals. Les sections efficaces différentielles prévues sont de la forme

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{(0\to l)} \simeq \sum_{m=-l,-l+2,\ldots}^{l} C_m^l \, J_{|m|}^2(kR\theta).$$

Un seul rayon d'interaction est utilisé pour l'ensemble des niveaux. Les oscillations des distributions angulaires inélastiques sont en phase ou en opposition de phase avec celles correspondant à la diffusion élastique selon que la parité des niveaux en cause est respectivement opposée ou égale à celle du fondamental.

On constate, sur les courbes 4, 5, 6 un accord convenable avec ce modèle pour $R = 6{,}75.10^{-13}$ cm en supposant le niveau 4 de spin et parité 3^-.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) BEURTEY, CATILLON, CHAMINADE, FARAGGI, PAPINEAU et THIRION, *Nuclear Physics* (sous presse).
(2) ALDER et al., *Rev. mod. Phys.*, 28, 1956, p. 432.
(3) SCHARFF-GOLDHABER et WENESER, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 212.
(4) LANE et PENDLEBURY, *Comptes rendus C. I. P. N.*, Paris, 1958, p. 760.
(5) COHEN, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 1568; 105, 1957, p. 1549.
(6) SWEETMAN et WALL, *Comptes rendus C. I. P. N.*, Paris, 1958, p. 547.
(7) BLAIR, *Phys. Rev.* (sous presse).

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Temps de relaxation et temps de polarisation dynamique en présence de diffusion de spin.* Note (*) de M. **Jacques-Michel Winter**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons vérifié expérimentalement les formules permettant de calculer les temps de relaxation nucléaires dans les solides en tenant compte de la diffusion de spin. Nous avons également discuté l'influence de cette diffusion sur les temps de polarisation dynamique.

Dans certains solides non métalliques on sait [1] que la relaxation des spins nucléaires est causée par la présence d'impuretés paramagnétiques en faible concentration.

Les spins nucléaires sont placés dans le champ local produit par ces impuretés, la relaxation électronique fait fluctuer ce champ et permet ainsi la relaxation nucléaire. En réalité les spins nucléaires ne sont pas relaxés directement, le champ local étant trop faible, mais le phénomène de diffusion de spin permet aux spins nucléaires éloignés des centres paramagnétiques d'atteindre leur équilibre thermique. Cette diffusion se produit par le renversement simultané des spins voisins.

Dans le couplage dipolaire, spins électroniques, spins nucléaires, le terme proportionnel à $S_z I_+$ est le plus efficace pour la relaxation. Si τ_1 est le temps de relaxation électronique un calcul simple donne le temps de relaxation $T'_1(r)$ des noyaux situés à la distance r du centre paramagnétique.

(1) $$\frac{1}{T'_1(r)} = \frac{c}{r^6} = \frac{3}{2}\,\frac{\gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2}{r^6} \sin^2\theta \cos^2\theta\, S(S+1)\, \frac{2\tau_1}{1+\omega_I^2\tau_1^2},$$

ω_I, pulsation nucléaire; $\gamma_I \gamma_S$, rapport gyromagnétique des noyaux et des électrons, θ angle de SI avec le champ constant H_0. Si nous supposons $\omega_I^2 \tau_1^2 \gg 1$, (1) peut s'écrire

(2) $$\frac{1}{T'_1} \sim \frac{1}{\tau_1}\,\frac{H_{loc}^2}{H_0^2},$$

H_{loc} étant le champ local créé par l'impureté à l'emplacement du noyau.

De Gennes [2] et Khoutsischvili ont démontré une formule permettant de calculer en tenant compte de la diffusion de spin un temps de relaxation T_1 unique.

(3) $$\frac{1}{T_1} = 4\pi N b D,$$

D, coefficient de diffusion; N, nombre d'impuretés par centimètre cube;

$$b = 0,7\left(\frac{C}{D}\right)^{\frac{4}{1}}.$$

Nous nous proposons de vérifier expérimentalement cette formule.

Nous avons étudié la variation de T_1 avec ω_I pour le F_{19} dans un cristal de FLi. L'expérience a été effectuée à 300 et à 77° K (*fig.* 1).

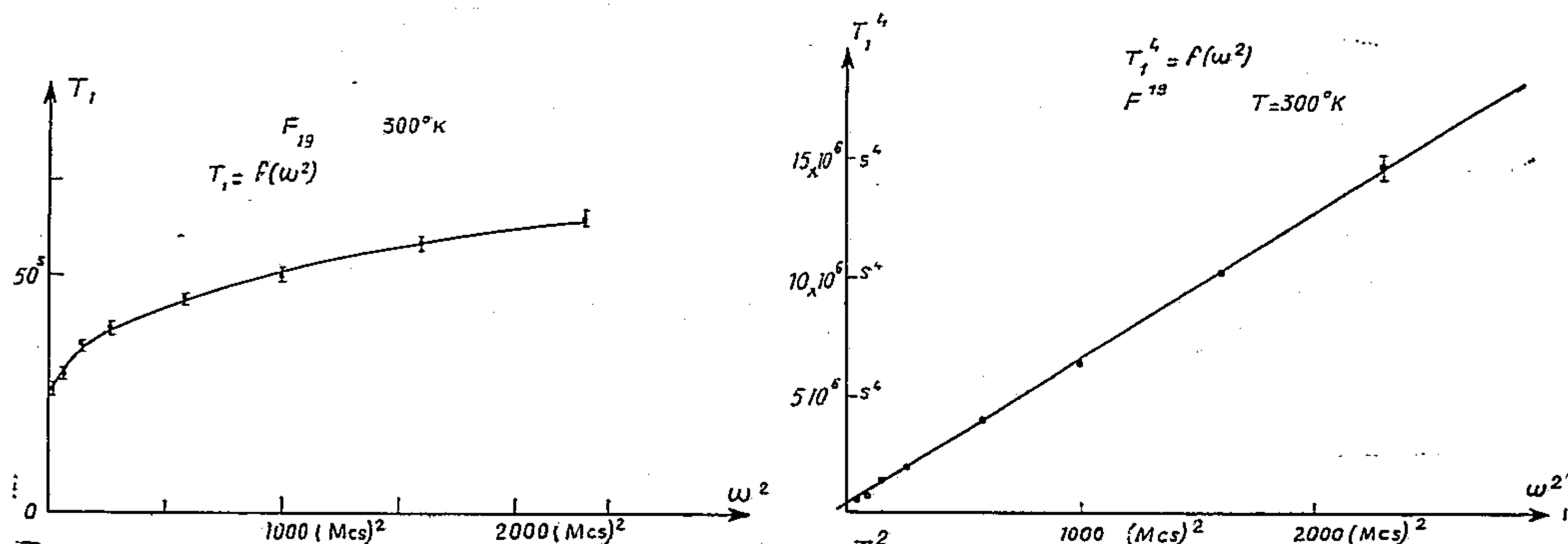


Fig. 1 et 2.

L'expérience confirme bien la loi donnée par la formule (3) T_1^4 est proportionnel à $(1 + k\omega_I^2)$ (*fig.* 2 et 3).

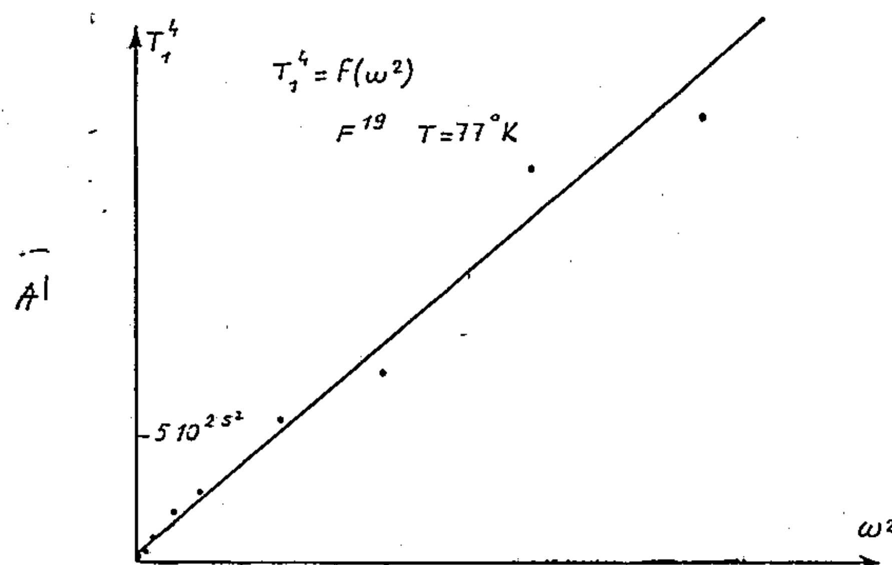


Fig. 3.

D'après ces courbes, il est possible de déterminer τ_1 dans le cristal étudié :

$$\tau_1 = 2.10^{-8}\ \mathrm{s}\ \ \text{à } 300^\circ\ \mathrm{K}, \qquad \tau_1 = 2.10^{-6}\ \mathrm{s}\ \ \text{à } 77^\circ\ \mathrm{K}.$$

En évaluant D on peut en déduire N :

$$N[S(S+1)]^{\frac{1}{4}} \sim 10^{16}.$$

Les T_1 sont mesurés soit en étudiant la croissance du signal en fonction du temps ou bien sa variation après une inversion par passage adiabatique rapide.

Temps de polarisation dynamique. — Dans ces expériences une radiofréquence induit des transitions simultanées pour les spins électroniques et nucléaires ([4]), ([5]), sa pulsation Ω vaut

$$\Omega = \omega_S \pm \omega_I.$$

La probabilité W' d'une telle transition (par unité de temps) est propor-

tionnelle à $W_0(H_{loc}/H_0)^2$, W_0 étant la probabilité de transition pour la raie électronique, H_{loc} étant le champ produit par le centre paramagnétique à l'emplacement du noyau. $H_{loc}^2 \sim \Gamma/r^6$ (r, distance du noyau au centre paramagnétique). Les probabilités ainsi calculées sont exagérément faibles. Le calcul de T_1 à partir de $T'_1(r)$ (3) peut-être intégralement reproduit : les spins ne sont pas polarisés directement, mais il y a diffusion de la polarisation. On obtient alors une probabilité de polarisation W unique

$$W \sim 4\pi N W_0^{\frac{1}{4}} \Gamma^{\frac{1}{4}} D^{\frac{3}{4}} H_0^{-\frac{1}{2}},$$

W_0 étant proportionnel à la puissance P fournie, W varie comme $P^{1/4}$. (Remarquons aussi que W varie moins vite avec H_0 que W' ce qui favorise les expériences en champ élevé.) Les W ainsi calculés sont de plusieurs ordres de grandeur supérieur aux W' pour la grande majorité des noyaux.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) BLOEMBERGEN, *Physica*, 15, 1949, p. 386.
(2) DE GENNES, *J. Phys. Chem. Sol.*, 7, 1958, p. 4.
(3) KHOUTSISCHVILI, *Acad. Sc. Georgie*, 7, 1958, p. 4.
(4) A. ABRAGAM et W. C. PROCTOR, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2253.
(5) M. BORGHINI et A. ABRAGAM, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1803.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude sur le diagramme fer-carbone.* Note (*) de MM. **Raoul Hagège** et **Marc Génot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une précédente Note [1], l'un de nous a montré que dans les diagrammes d'équilibre liquide-solide des alliages binaires présentant un point eutectique, le rapport des chaleurs de dissolution des constituants était en corrélation avec les pentes des courbes de dépôt au voisinage du point d'eutexie. Par le mot dissolution il faut entendre passage de l'état pur standard à l'état de mélange.

Cette méthode garde sa validité pour les courbes d'équilibre solide-solution solide et nous l'appliquons aux dépôts fer α-graphite d'une part, fer α-cémentite d'autre part, à partir de la solution solide austénitique.

Chaleur de dissolution du graphite dans l'austénite à la température et au titre eutectiques (perlite). — Affectons les grandeurs relatives au fer et au graphite respectivement des indices 1 et 2 et, comme précédemment, désignons par α et β les pentes des courbes de dépôt à partir de la solution solide γ, par N_{1e} et N_{2e} les titres en les constituants 1 et 2 au point eutectique.

Nous avons la relation

$$\frac{\beta}{\alpha}\frac{N_{2e}}{N_{1e}}=\frac{L_1}{L_2}.$$

Le diagramme donné par Darken et Gurry [2] fournit

$$\frac{\beta}{\alpha}\frac{N_{2e}}{N_{1e}}=0,0785.$$

Il est possible d'obtenir, à partir de données fournies par la littérature, la chaleur de transformation du fer de l'état α à l'état γ pour la température eutectique (1011° K) :

— valeur obtenue par extrapolation graphique des courbes données par l'IRSID [3] : 850 cal/mole;

— valeur obtenue par interpolation des données de Darken et Gurry [2'] : 870 cal/mole.

Adoptons la moyenne de 860 cal/mole.

Par ailleurs, nous pouvons constater que la chaleur de mélange du fer γ dans la solution solide γ à 1011° K est négligeable. Si nous utilisons les données de Darken et Gurry sur l'énergie libre du fer et si nous faisons l'hypothèse de régularité, nous trouvons en effet cette chaleur égale à — 4,6 cal/mole.

A partir de L_1 chaleur de dissolution du fer égale à 860 cal/mole, nous trouvons comme chaleur de dissolution du graphite :

$$L_2 = \frac{860}{0,0785} = 10\,950 \text{ cal/mole.}$$

Cette valeur doit être considérée comme étant en excellent accord avec celle donnée par Kubaschewski [4] qui est de 10 800 cal et en bon accord avec celle de Darken et Gurry [2''] qui est de l'ordre de 10 100.

Chaleur de dissolution de la cémentite dans l'austénite au point d'eutexie fer-cémentite. — Si x est la concentration en atomes % de carbone et z la concentration en molécules % de cémentite dans un même système, nous avons les relations

$$z = \frac{x}{1-3x}, \qquad 1-z = \frac{1-4x}{1-3x}.$$

Ici, $x = 0,036$. D'où $z = 0,0404$ et $1 - z = 0,960$. Le diagramme de Darken et Gurry [2'''] donne, en considérant toujours le fer comme constituant n° 1 :

$$\frac{\beta}{\alpha}\frac{N_{2e}}{N_{1e}} = 0,190 \quad \text{à } 1\,000^\circ\text{K}.$$

D'autre part, la solution restant sensiblement athermique par rapport au fer, nous prenons encore 860 cal/mole comme chaleur de dissolution du fer, ce qui, en appliquant la formule, donne pour la chaleur de dissolution de la cémentite :

$$L_2(Fe_3C) = \frac{860}{0,190} = 4\,500 \text{ cal/mole} \quad \text{à } 1\,000^\circ\text{K}.$$

Pour étudier la validité de ce résultat, nous allons calculer la chaleur de transformation de 1 g de perlite (eutectique fer-cémentite) à la température de 1000° K de l'état eutectique à celui de solution solide homogène.

Chaleur de transformation par gramme du fer :

$$\frac{856}{56} = 15,3 \text{ cal.}$$

Chaleur de transformation par gramme de Fe_3C :

$$\frac{4\,500}{180} = 25 \text{ cal.}$$

Comme la composition en poids de la perlite est de 0,12 g de cémentite pour 0,88 g de fer, nous obtenons pour la chaleur cherchée

$$0,12 \times 25 + 0,88 \times 15,3 = 16,5 \text{ cal.}$$

Nous n'avons trouvé dans la littérature qu'une seule détermination expérimentale de cette grandeur, celle de Meulthen [5], qui obtient 15,9 cal. Cet accord peut être considéré comme satisfaisant.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) M. DODÉ et R. HAGÈGE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2339.
(2) DARKEN et GURRY, *Phys. Chem. of Metals*, Mac Graw Hill, 1953, p. 402, table 16-1, p. 397.
(2') *Ibid.*, p. 403.
(2'') *Ibid.*, table 16-1, p. 397.
(2''') *Ibid.*, table 16-2, p. 401.
(3) *Publication de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie*, série B, nº 26, novembre 1955, *fig.* 15 A.
(4) KUBACHEWSKI, *Thermoschemical data of Alloys*, Pergamon Press, p. 130.
(5) A. MEULTHEN, *Ferrum* 10, 1912-1913, p. 1 à 21.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la répartition des impuretés sur la recristallisation de l'aluminium raffiné.* Note de M. **Frédéric Montariol** présentée par M. Georges Chaudron.

Par l'étude de l'évolution de la résistivité électrique à basse température, l'auteur montre que des différences dans la répartition des impuretés dans la structure du métal modifient la température de recristallisation de l'aluminium

Lorsqu'on étudie l'évolution de la résistance électrique à basse température de fils d'aluminium raffiné soumis à des recuits isochrones à des températures croissantes, on observe, après une baisse de la résistivité due à la recristallisation, une augmentation de résistivité lors des recuits au-dessus d'une température de 400° C; cette augmentation est proportionnelle à la quantité de fer susceptible de passer de l'état précipité à l'état de solution solide [1].

Cependant nous avons pu observer que, dans certains cas, l'évolution de la recristallisation ou de la répartition des atomes étrangers n'était pas terminée après un recuit de quatre jours. Nous avons cherché à déterminer si ce phénomène était dû à l'influence d'un nouveau facteur : l'état de répartition de l'impureté avant l'écrouissage. Bien entendu, ceci ne se produit pas quand le métal est très pur et nos expériences ont porté uniquement sur un aluminium de titre conventionnel 99,99 % (contenant, en particulier, $8,5.10^{-6}$ de cuivre, 30.10^{-6} de fer, 5.10^{-6} de zinc).

Nous avons comparé l'évolution de trois fils préparés à partir d'un même métal après des traitements préliminaires différents :

— le premier provenant du tréfilage direct d'un prélèvement effectué sur le lingot d'origine (échantillon n° 1);

— le second provenant du tréfilage d'un barreau que nous avions fondu et qui présentait une structure de solidification dendritique (échantillon n° 2);

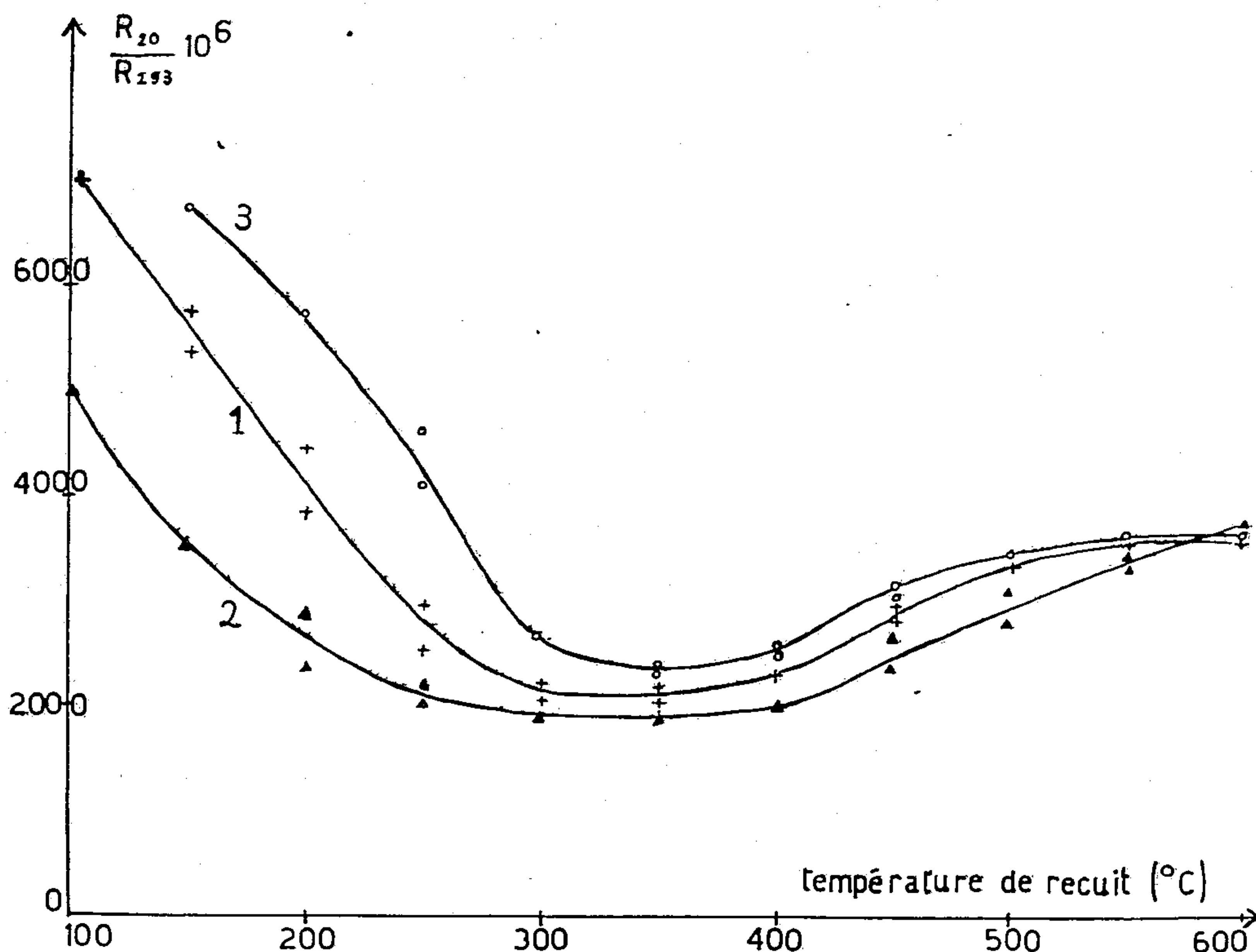
— le troisième échantillon avant tréfilage avait été homogénéisé par un recuit à 600°, ce qui avait pour effet secondaire de mettre en solution solide le fer présent dans l'aluminium (échantillon n° 3).

Les fils ont subi des recuits successifs de quatre jours à des températures croissantes; les valeurs des résistances électriques mesurées après chaque recuit, représentées par les rapports des résistances à la température de l'hydrogène liquide et à la température ambiante, sont reportées sur la figure.

Nous notons dans les trois cas une diminution de la résistivité due à la recristallisation, puis un palier suivi d'une remontée lorsque la température s'élève. Dès le premier recuit le rapport des résistances est différent suivant le traitement subi par le métal avant le tréfilage.

L'échantillon n° 2, tréfilé à partir du barreau fondu qui présentait des

ségrégations importantes, est presque entièrement recristallisé dès la température de 250°; la valeur de la résistivité atteinte après recuit à 400° est faible ($R_{II}/R_0 = 1640.10^{-6}$) et indique une pureté plus grande que la moyenne des échantillons de ce métal ($R_{II}/R_0 = 2\,300.10^{-6}$). C'est la pureté des zones du métal correspondant aux axes dendritiques qui se sont purifiés lors de la solidification, les impuretés s'étant rassemblées dans les espaces interdendritiques ainsi que nous l'avons montré par la méthode auto-



Variation au cours des recuits isochrones de la résistance électrique relative de fils d'aluminium de titre 99,99 % préparés à partir d'échantillons ayant subi des traitements préliminaires différents avant l'écrouissage par tréfilage.

1, après coulée normale;

2, après solidification ayant donné lieu à une ségrégation dendritique importante;

3, après coulée et recuit du lingot à 600° C.

radiographique (²); nous avions observé cette valeur de la résistivité avant tréfilage sur l'échantillon fondu.

Le fil provenant d'un barreau homogénéisé (courbe n° 3) présente après recuit à 150° une résistivité plus élevée que l'échantillon précédent, ce qui peut s'expliquer par le fait que la présence des impuretés et, en particulier, du fer en solution solide retarde la recristallisation. Nous constatons que la résistance électrique diminue lors des recuits entre 250 et 350°, ce qui montre que c'est dans ce domaine de température que s'achève la recristallisation et que se produit la précipitation du fer. A 400° la résis-

tance de ce fil prend une valeur de palier proche de la moyenne (rapport R_{II}/R_0 voisin de $2\,300 . 10^{-6}$).

Les échantillons se différencient encore dans leur évolution lors des recuits à des températures supérieures à 400°.

Le fil n° 3 présente une augmentation de résistivité entre 400 et 500° C indiquant la mise en solution solide du fer qui était à l'état précipité. Celle-ci est terminée dès 500° et l'on observe alors un palier d'une valeur de R_{II}/R_0 voisine de $3\,000 . 10^{-6}$.

Mais dans le cas de l'échantillon n° 2 la résistance électrique croît lentement et il faut attendre 600° pour qu'elle rejoigne la valeur de résistivité des autres échantillons. C'est la température à laquelle on a une disparition des ségrégations interdendritiques : par diffusion les impuretés se répartissent uniformément dans le réseau et augmentent la résistivité. La nature des phénomènes qui provoquent la montée de la résistance n'est pas la même pour les échantillons nos 2 et 3 : on doit noter que la diffusion des impuretés rassemblées dans les espaces interdendritiques dont les domaines vont de 0,1 à 1 mm (échantillon n° 2) ne s'effectue pas à la même échelle que la dissolution de précipités dont la taille doit être plus proche du micron (échantillon n° 3).

Le métal tréfilé directement à partir d'un prélèvement effectué sur le lingot d'origine se situe entre les deux courbes (courbe n° 1).

Des inhomogénéités de répartition des traces d'impuretés entraînent donc un abaissement de la température de recristallisation lors de recuits isochrones; ceci montre l'intérêt qu'il y a à bien connaître l'état de départ du métal lorsqu'on effectue par exemple une étude de la recristallisation; de ce fait, seule une extrême pureté, par exemple celle de l'aluminium de zone fondue, permet d'observer une évolution simple de la recristallisation.

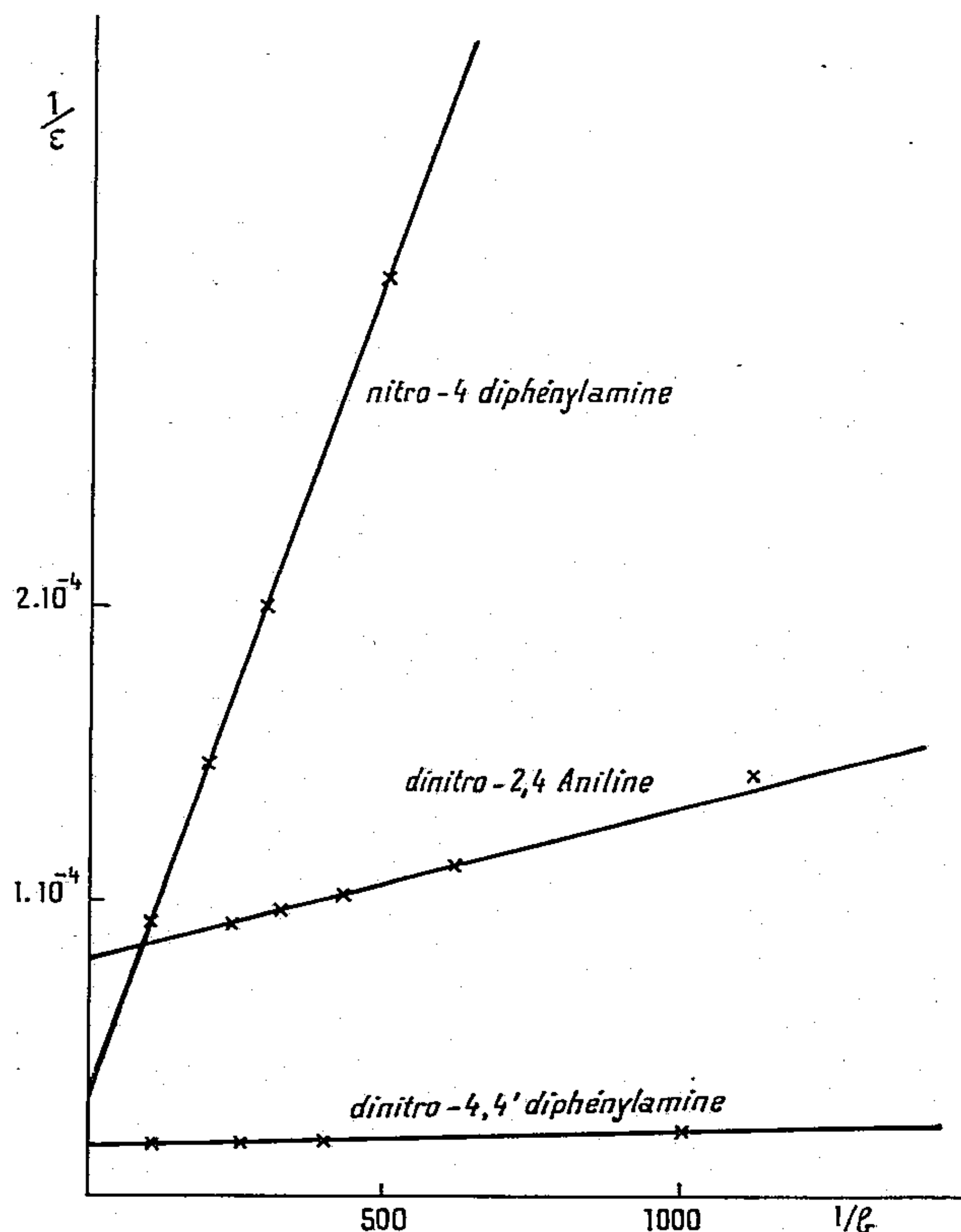
(1) F. Montariol, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1519.
(2) F. Montariol, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 477.

(Laboratoire de Vitry, C. N. R. S.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Constantes d'acidité des esters maloniques.* Note (*) de M. **Robert Schaal** et Mme **Claude Jacquinot-Vermesse**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les constantes d'acidité du malonate d'éthyle et de trois esters monosubstitués ont été mesurées spectrophotométriquement en solution dans l'isopropanol. La méthode est applicable à tous les composés d'acidité comprise entre 10^{-15} et 10^{-18}.

Les esters maloniques présentent des caractères acides très nets bien que leurs constantes d'acidité soient extrêmement faibles et n'aient pu encore être mesurées. Leur connaissance serait très importante pour la synthèse malonique et, en particulier, pour l'étude du mécanisme de l'hydroxycarbonylation (1). Le malonate d'éthyle a cependant été étudié

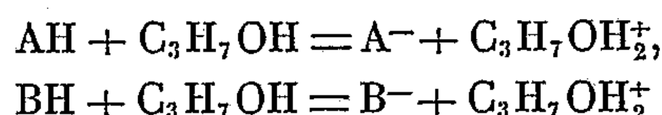


par trois méthodes indirectes, mais les résultats obtenus sont loin d'être concordants $K_a = 10^{-13}$ (2), 10^{-18} [éthanol (3)], 2.10^{-16} (4); les esters monosubstitués n'ont pas été étudiés quantitativement, et seul, leur caractère acide semble certain (5), (6).

Nous avons mis au point une méthode qui permet la mesure des constantes d'acidités de ces différents esters, si elles sont comprises entre 10^{-15} et 10^{-18}.

Les acidités à étudier sont très faibles et non mesurables en solution aqueuse; de plus la dissociation de ces esters maloniques ne s'accompagne pas de changement notable du spectre d'absorption de telle sorte qu'il n'est pas possible d'employer une méthode spectrophotométrique directe, récemment mise au point pour des acidités de cet ordre (7). Nous avons préféré utiliser comme intermédiaires, trois dérivés nitrés déjà connus dans plusieurs solvants (4), (8), (10) en solution dans l'isopropanol anhydre et en présence d'isopropylate de sodium comme réactif basique.

Si l'on représente l'indicateur par AH, et l'ester malonique par BH, leurs dissociations dans l'isopropanol peuvent s'écrire



$$AH + C_3H_7OH = A^- + C_3H_7OH_2^+,$$
$$BH + C_3H_7OH = B^- + C_3H_7OH_2^+$$

et

$$K_A = \frac{(A^-)}{(AH)}(ROH_2^+) = \frac{(A^-)}{(AH)} \frac{K_S}{(b)-(A^-)},$$
$$K_B = \frac{(B^-)}{(BH)} \frac{K_S}{(b)-(B^-)} \qquad \text{avec} \quad K_S = (RO^-)(ROH_2^+).$$

En opérant dans des conditions expérimentales telles que (A^-) soit négligeable par rapport à l'isopropylate (b) et dans un mélange de composition connue $(AH)+(BH)+(b)$, la constante d'acidité de AH est donnée par :

$$K_A = \frac{(A^-)}{(AH)} \frac{K_S}{(b)-(B^-)}$$

et celle de BH par

$$K_B = \frac{(B^-)}{(BH)} \frac{K_S}{(b)-(B^-)}.$$

On peut ainsi calculer, connaissant K_a, les termes en (B^-) et (BH) par la mesure du rapport $(A^-)/(AH)$.

L'application de la méthode nécessite la connaissance exacte des constantes des trois indicateurs, et bien que nous disposions d'ordre de grandeur de ces constantes (9), nous avons préféré les mesurer avec précision.

1. Les constantes d'acidité vraies par rapport à l'isopropanol ne sont pas calculables, si l'on ne connaît pas son produit ionique, mais on peut mesurer les constantes $K_H = K_a/K_S$, ou constantes relatives d'acidité par rapport au solvant (7). D'autre part, la dinitro-2,4 aniline et la nitro-4 diphénylamine ne sont pas suffisamment acides pour être entièrement ionisées en présence d'isopropylate et pour obtenir le coefficient d'absorption de l'ion, ε_i, nous avons dû employer l'extrapolation linéaire suivante (7) :

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_i} + \frac{1}{\varepsilon_i K_H (b)} \qquad (\textit{fig. } 1).$$

Résultats :

		ε_i	K_H
Dinitro-4,4 diphénylamine	5 850 Å	51 000	$83,5.10^2$
Dinitro-2,4 aniline	5 200	12 500	14,0 »
Nitro-4 diphénylamine	4 900	24 500	0,74 »

2. Nous avons alors préparé différentes solutions contenant la même quantité d'isopropylate de sodium et d'indicateur, choisi au cours d'expériences préliminaires, et mesuré leur coefficient d'absorption en ajoutant des quantités croissantes d'ester. La longueur d'onde a été choisie de telle manière que le coefficient d'absorption de la molécule soit négligeable.

Dinitro-2,4 aniline.

(b) = 0,0125 N

C(ester)	ε_{5200}	$\frac{(A^-)}{(AH)}$	(b) — (B⁻)	(B⁻)	C — (B⁻)	K_H
0,0325 N...	2 240	0,218	156.10^{-6}	123.10^{-4}	202. 10^{-4}	$3,93.10^3$
0,0487.....	1 400	0,126	90 »	124 »	363 »	3,80 »
0,0541.....	1 260	0,112	80 »	124 »	417 »	3,72 »
			(b) = 0,0180 N			
0,0379 N...	3 100	0,330	236.10^{-6}	177.10^{-4}	201. 10^{-4}	$3,74.10^3$
0,0433.....	2 500	0,253	176 »	178 »	255 »	3,98 »
			Dinitro-4,4' diphénylamine.			
			(b) = 0,01235 N			
0,0108.....	48 700	21,15	253.10^{-5}	$98,2.10^{-4}$	$10,2.10^{-4}$	$3,83.10^3$
0,0217.....	36 300	2,47	296.10^{-6}	120 »	96,2 »	4,23 »
0,0325.....	28 400	1,25	150 »	122 »	203 »	3,99 »
0,0433.....	23 900	0,882	106 »	122 »	311 »	3,70 »
0,0542.....	18 500	0,670	68 »	123 »	419 »	4,27 »

Résultats. — Les différentes valeurs obtenues pour le phénylmalonate d'éthyle sont représentées dans le tableau ci-dessus.

Pour comparer ces constantes relatives d'acidité par rapport à l'isopropanol à celles obtenues dans l'eau, nous avons utilisé les nombres obtenus pour les trois indicateurs à l'aide de la fonction d'acidité (4), (10) et nous avons représenté sur le tableau suivant les valeurs moyennes des deux séries de constantes ainsi obtenues, à une température de 20° C.

	K_H Isopropanol.	K_a Eau.
Malonate d'éthyle..................	$49,7.10^2$	6.10^{-16}
Phénylmalonate d'éthyle.............	39,1 »	$4,8.10^{-16}$
Benzymalonate d'éthyle..............	2,20 »	$2,6.10^{-17}$
Éthylmalonate d'éthyle..............	0,329 »	4.10^{-18}

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) P. Rumpf, Mlle d'Incan et R. Schaal, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 122.
(2) R. P. Bell, *Trans. Faraday Soc.*, 39, 1943, p. 253.
(3) R. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2212.
(4) R. Schaal, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 719.
(5) W. G. Brown et K. Eberly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 113.
(6) H. E. Zaugg et F. C. Carven, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1445.
(7) R. Schaal et C. Jacquinot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 103.
(8) F. Masure, R. Schaal et P. Souchay, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1143.
(9) J. Hine et M. Hine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5266.
(10) R. Schaal et P. Favier, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1231.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de l'effet inhibiteur de l'éthylène sur l'oxydation catalytique de l'hydrogène sulfuré.* Note (*) de MM. **Pierre Barret, Jacques Lefèbvre** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le produit de la réduction d'un sel de nickel par l'hydrogène sulfuré à 250° C est utilisé comme catalyseur d'oxydation de traces d'hydrogène sulfuré dans l'air. L'analyse radiocristallographique permet d'attribuer l'effet catalytique à NiS_2. L'inhibition de la réaction par l'éthylène est étudiée.

Nous avons montré, dans une précédente publication avec G. Pannetier [1], que la réaction d'oxydation catalytique de l'hydrogène sulfuré entraîné dans un courant d'air, avec une teneur inférieure à 4 %, n'était pas inhibée par la présence d'hydrocarbures saturés dans la phase gazeuse, mais l'était par la présence d'hydrocarbures éthyléniques, acétyléniques et aromatiques.

Nous étudions, dans cette Note, le mécanisme de l'action inhibitrice de l'éthylène.

Alors que la plupart de nos précédents essais avaient été faits en utilisant comme catalyseur du sulfure de nickel déposé sur des supports constitués par de petits cylindres d'un silicate d'aluminium, nous avons préféré, dans cette nouvelle série d'expériences, exclure toute substance étrangère à la phase catalytique proprement dite. Dans ce dessein, nous avons mis au point une nouvelle technique expérimentale, consistant à faire passer le mélange réactionnel à travers un tube vertical contenant le sulfure de nickel pulvérulent. Les dimensions des particules permettaient de réaliser les conditions d'une catalyse fluide. L'échauffement du tube est obtenu par un circuit électrique à puissance constante et la réaction est suivie par ses effets thermiques à l'aide de deux thermocouples en opposition, dont les soudures chaudes sont placées respectivement à l'entrée et à la sortie de la masse catalytique fluidisée.

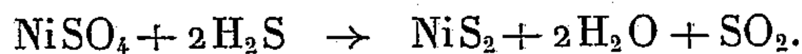
Les variations de température sont enregistrées au moyen d'un galvanomètre à suiveur de spot.

La nature de la substance catalytique n'avait pas été jusqu'ici clairement précisée. Dans des travaux antérieurs, C. Meltzheim [1] estimait, avec Carpenter, Evans, Stannier et R. H. Griffith [3], [4], [5], [6], qu'il s'agissait du mélange NiS, Ni_3S_2. L'analyse radiocristallographique effectuée dans notre laboratoire, d'un échantillon prélevé en cours de réaction, ne laisse pas apparaître de raies appartenant à Ni_3S_2. Le spectre doit être attribué au sulfure NiS_2.

La préparation du catalyseur est faite par réduction du sulfate de nickel anhydre dans un courant d'hydrogène sulfuré à 250° C. Le produit obtenu, analysé aux rayons X, est constitué essentiellement par NiS_2.

Nous avons utilisé le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre obtenu à l'aide d'un monochromateur à quartz courbe. La chambre de diffraction utilisée est du type « à focalisation ».

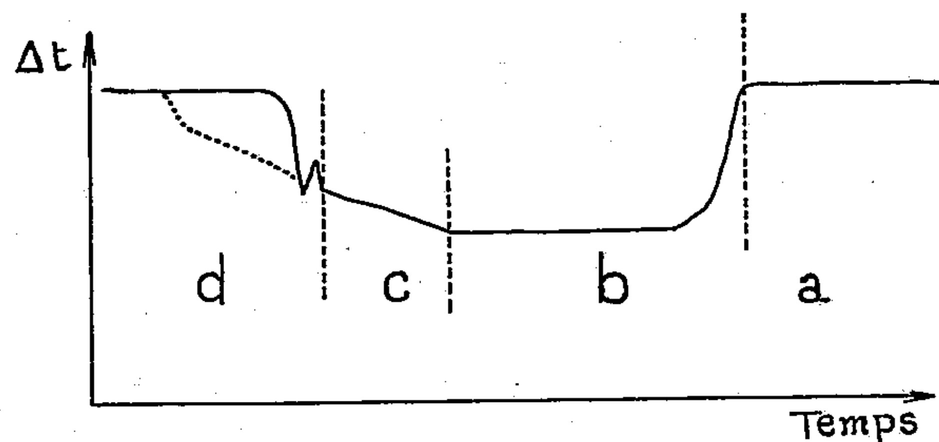
Le schéma réactionnel peut se traduire par l'équation



$$NiSO_4 + 2H_2S \rightarrow NiS_2 + 2H_2O + SO_2.$$

Dans les conditions expérimentales indiquées, l'oxydation de H_2S en SO_2 est complète dès la température de 180° C. La différence de température des gaz à l'entrée et à la sortie de la masse catalytique, pour un mélange contenant : $H_2S = 2$ %; $N_2 = 90$ % et $O_2 = 8$ %, est, à titre d'exemple, de 20,9° C. Les écarts de température sur l'enregistrement peuvent être estimés à ± 0,25° C.

L'introduction, dans la phase gazeuse, d'un taux de 1 % d'éthylène,



provoque une inhibition décelable.

A la température de régime de 183° C, avec un mélange contenant : $C_2H_4 = 4$ %; $H_2S = 2$ %; $O_2 = 8$ % et $N_2 = 86$ %, l'inhibition se traduit par une réduction de 46 % de la différence de température entre les soudures des thermocouples en opposition.

Un étalonnage permet de rapporter cette variation à une baisse de 53 % du taux de H_2S oxydé, l'absence d'effets thermiques parasites ayant été vérifiée.

Le taux d'inhibition varie en raison inverse de la température d'expérience. Une inhibition complète n'a pas été obtenue, la température ne pouvant être abaissée au-dessous de 180° sans modification de la réaction, qui n'est plus alors une oxydation complète de H_2S en SO_2, mais qui donne une certaine proportion de soufre.

D'autre part, l'augmentation de la teneur en éthylène, au-delà de 4 %, paraît avoir une influence très faible.

La rapidité de réponse du mode opératoire et du dispositif d'enregistrement adopté a permis d'établir que l'effet inhibiteur se manifeste dès l'introduction de l'éthylène dans la phase gazeuse (*fig.* 1 *b*). Par contre, lorsque le courant d'éthylène est brusquement interrompu, la remontée de température jusqu'à la valeur caractérisant la réaction totale est très lente, comme si l'agent inhibiteur ne disparaissait que très progressivement (*fig.* 1 *c*).

Nous avons pu établir, cependant, qu'il s'agit d'une inhibition secondaire qui ne doit plus être attribuée à l'éthylène. En effet, une remontée lente analogue peut être obtenue avec un catalyseur fraîchement préparé, lorsque le réacteur a été alimenté par un mélange réactionnel appauvri en oxygène, de composition telle que : $H_2S = 2\%$; $O_2 = 1,5\%$; $N_2 = 96,5\%$, et que le taux d'oxygène est ramené à sa valeur habituelle. Au cours de l'inhibition par l'éthylène, comme pendant une oxydation avec un défaut d'oxygène, on observe la présence de soufre dans la phase gazeuse du réacteur.

De plus, si, au cours de la remontée lente de température, l'alimentation en H_2S est interrompue, on observe sur l'enregistrement (*fig.* 1 *d*) une brusque élévation de la température précédant le refroidissement des gaz. Cette pointe correspond à une réaction exothermique de courte durée. Si le courant d'H_2S est rétabli aussitôt après, on observe alors une remontée de température rapide, dont la durée est analogue à celle de la mise en régime sur catalyseur frais. Cette pointe ne peut être attribuée à la combustion d'éthylène ou adsorbé ou combiné, puisqu'on l'observe identiquement lors d'une remontée lente suivant une oxydation avec défaut d'oxygène et en l'absence d'éthylène. Le calcul de la quantité de chaleur nécessaire pour provoquer l'élévation de la température des gaz correspondant à cette pointe, donne environ 2 cal. Si l'on attribue cet effet thermique à la combustion d'atomes de soufre adsorbés sur la masse catalytique, la quantité de soufre nécessaire à le provoquer serait de l'ordre de 1 mg. L'analyse radiocristallographique d'échantillon de catalyseur après inhibition par l'éthylène et à différents stades de l'expérience, ne permet pas de déceler de raies nouvelles ni de modifications du réseau.

Moyennant ces hypothèses sur la nature de l'inhibition secondaire, il est permis de penser, d'une part, que l'effet inhibiteur de l'éthylène s'exerce dès qu'il est introduit dans la phase gazeuse; d'autre part, qu'il cesse dès que l'éthylène est éliminé, l'inhibition secondaire observée étant la conséquence des conditions défectueuses d'oxydation précédentes.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) G. PANNETIER, P. BARRET et J. LEFEBVRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse).
(2) C. MELTZHEIM, *Thèse*, Dijon, 1958.
(3) C. CARPENTER, *J. Gas Lighting*, 122, 1913, p. 1010.
(4) F. V. EVANS et STANNIER, *Proc. Roy. Soc.*, 105 A, 1924, p. 626.
(5) R. H. GRIFFITH et S. G. HILL, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 717 et 2037.
(6) E. H. M. BADGER, R. H. GRIFFITH et W. B. S. NEWLING, *Proc. Roy. Soc.*, 197 A, 1949, p. 184.

(*Laboratoire de Chimie M. P. C., Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du tétrabromure de carbone sur l'oxyde de bismuth* (III). Note de MM. **Michel Pouraud** et **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'action du tétrabromure de carbone sur l'oxyde de bismuth (III) a permis de préparer le tribromure et l'oxybromure de bismuth en proportions variables selon les réactions envisagées. Il ne semble pas possible d'établir une relation simple entre la composition des gaz dégagés et la formation de chacun des composés solides.

Les travaux de P. Camboulives [1], concernant l'action du tétrachlorure de carbone sur divers oxydes, ont suscité des recherches analogues à partir du tétrabromure de carbone. C'est ainsi que, récemment, M. Prigent [2] a obtenu les bromures d'uranium, UBr_4 et UBr_5 ainsi que l'oxybromure $UOBr_3$. De même, le pentabromure de tantale et l'oxybromure de niobium, ont été préparés, avec de bons rendements, à partir des pentoxydes correspondants [3]. Il nous a paru intéressant de poursuivre cette étude à partir de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3, et les résultats obtenus font l'objet de cette Note.

Les recherches ont été conduites en tubes, préalablement scellés sous vide, à 200° selon un mode opératoire déjà décrit [3]. Après refroidissement et extraction des gaz, les corps solides constituant le résidu ont été séparés par sublimation sous vide. De la sorte, on isole facilement le tribromure de bismuth de l'oxybromure BiOBr.

Dans ces composés, le bismuth a été dosé à l'état d'oxyde Bi_2O_3 après oxydation par l'acide nitrique et calcination du nitrate, et le brome à l'état de bromure d'argent sur le filtrat résultant de l'attaque à 100° de l'halogénure par l'ammoniaque concentrée.

Les essais ont été effectués à partir d'oxyde de bismuth et de tétrabromure de carbone en proportions variables se rapportant aux mélanges suivants qui sont ensuite désignés par les chiffres correspondants.

(I) $2Bi_2O_3 + CBr_4$,
(II) $3Bi_2O_3 + 2CBr_4$,
(III) $Bi_2O_3 + CBr_4$,
(IV) $2Bi_2O_3 + 3CBr_4$,
(V) $Bi_2O_3 + 2CBr_4$.

Dans tous les cas, la totalité du tétrabromure de carbone mis en œuvre est entré en réaction, ce qui nous a permis de calculer le volume de gaz dégagé ($CO_2 + CO$) en fonction du carbone, constituant de CBr_4. Et nous rassemblons ci-dessous les valeurs mesurées et calculées du volume des mélanges gazeux formés (à 0°, 760 mm de Hg).

	(I).	(II).	(III).	(IV).	(V).
($CO_2 + CO$) mesuré........	56,3	75,1	73,9	55,5	75,8
($CO_2 + CO$) calculé........	55,7	74,2	74,2	55,6	74,7

C'est en tenant compte d'une part de la réaction totale de l'oxyde de bismuth et du tétrabromure de carbone, d'autre part de la formation exclusive d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone qu'on peut envisager les diverses réactions possibles à partir de chacun des cinq mélanges cités plus haut. Elles ont été rassemblées dans la première colonne du tableau ci-dessous où se trouvent groupés les résultats obtenus.

		Composition centésimale des gaz recueillis.				Composition centésimale moléculaire du résidu solide.			
		CO_2		CO		$BiBr_3$		BiOBr	
		calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
(I) →	$4BiOBr + CO_2$	100	92,6	0	7,4	0	9,4	100	90,6
(II) →	$BiBr_3 + 5BiOBr + 2CO_2$	100	96,5	0	3,5	16,7	16,5	83,3	81,7
	$6BiOBr + CO_2 + CO + Br_2$	50		50		0		100	
(III) →	$2BiOBr + CO + Br_2$	0	77,1	100	22,9	0	80,1	100	19,9
	$BiBr_3 + BiOBr + CO_2$	100		0		50		50	
(IV) →	$4BiBr_3 + 3CO_2$	100	80	0	20	100	78,5	0	21,5
	$3BiBr_3 + BiOBr + 2CO_2 + CO + Br_2$	66,6		33,3		75		25	
	$2BiBr_3 + 2BiOBr + CO_2 + 2CO + 2Br_2$	33,3		66,6		50		50	
	$BiBr_3 + 3BiOBr + 3CO + 3Br_2$	0		100		25		75	
(V) →	$BiBr_3 + BiOBr + 2CO + 2Br_2$	0	15	100	85	50	56	50	40,5
	$2BiBr_3 + CO_2 + CO + Br_2$	50		50		100		0	

L'examen de ce tableau révèle que les phénomènes observés ne correspondent pas à ceux qui étaient prévus. Les composés formés résultent donc d'un plus grand nombre de réactions simultanées que celles indiquées pour chacun des mélanges mis en expérience. Ce qui conduit à l'obtention de tribromure et d'oxybromure de bismuth sans possibilité de préparer l'un sans l'autre par ce procédé. Cependant les meilleurs rendements en tribromure correspondent aux réactions (III) et (IV) et ceux en oxybromure à la réaction (I).

De plus, il ne semble pas possible d'établir une relation simple entre la formation d'un des deux constituants gazeux et celle de chacun des composés solides.

D'autre part, le pouvoir réactionnel du tétrabromure de carbone manifesté vis-à-vis des oxydes d'uranium, de niobium, de tantale et de bismuth, nous a incités à poursuivre des études plus étendues sur divers autres oxydes et les résultats concernant ceux de molybdène et de tungstène feront l'objet d'une publication ultérieure.

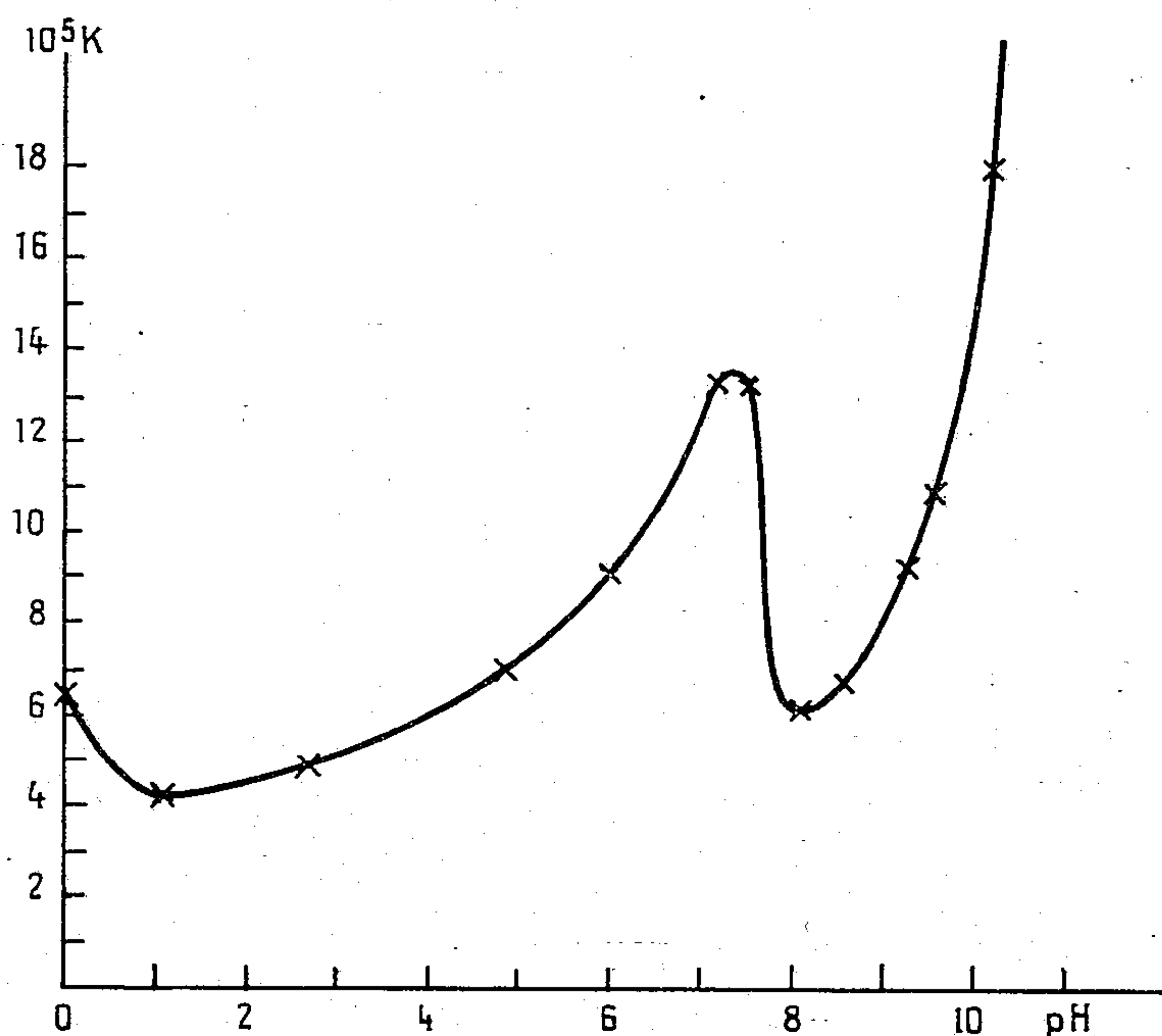
(1) P. CAMBOULIVES, *Thèse Doct. Univ.* (*Pharmacie*), Paris, 1910.
(2) J. PRIGENT, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Rennes, 1957.
(3) M. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3173.

(*Laboratoire de Chimie minérale et Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, Paris.*)

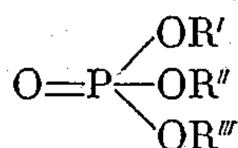
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'hydrolyse des triesters phosphoriques en fonction du pH.* Note (*) de M. **Louis Domange** et Mlle **Jacqueline Masse**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrolyse du triméthylphosphate a été étudiée à 101-102° à différents pH, l'ordre de la réaction et les constantes de vitesse ont été déterminés.

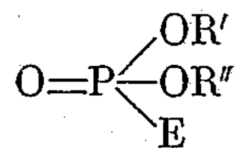
Les triesters de l'acide orthophosphorique possèdent fréquemment des propriétés anticholinestérasiques marquées. Hartley, Killy, Aldrige, Hollenger envisagent le mécanisme de cette action de la façon suivante :



le triester



se fixe sur l'enzyme E en conduisant à un complexe de formule



l'enzyme E se substituant au radical le plus labile.

Nous nous sommes proposé de déterminer l'ordre de la réaction d'hydrolyse de quelques triesters de l'acide orthophosphorique, de calculer les constantes de vitesse à 101-102° en fonction du pH en vue de leur rapporter les vitesses d'hydrolyse et le pouvoir anticholinestérasique.

J. Cavalier [1] avait mis autrefois en évidence la décomposition des esters phosphoriques par l'eau à 88°. Blumenthal et Herbert [2] étudiant l'action de l'eau lourde sur le triméthylphosphate ont montré que la coupure de la liaison se fait entre le phosphore et l'oxygène en milieu alcalin et préférentiellement entre l'oxygène et le radical méthyle en milieu neutre ou acide. MM. Barnard, Bunton, Llewellyn, Oldham, Silver, Vernon [3] obtinrent des résultats semblables.

Plus récemment J. Cheymol, P. Chabrier, M. Selim et P. Leduc ont indiqué une nouvelle méthode de préparation des diesters de l'acide orthophosphorique [4] et étudié l'hydrolyse de l'acide diméthylphosphorique [5].

Pour effectuer l'hydrolyse du triméthylphosphate nous avons maintenu à l'ébullition une solution M/10 de cet ester à des pH allant de 0 à 11. L'hydrolyse a été suivie par acidimétrie.

Le diester s'hydrolyse au-dessous de pH 4.

Au-dessus de pH 1 il a été nécessaire d'utiliser des solution-tampons car le triester, sel neutre, donne par hydrolyse un diester à caractère acide dont la solution M/10 présente un pH voisin de 1,1. Les pH auxquels ont été réalisés les essais ont été obtenus de la façon suivante :

pH.					
0	Milieu $HClO_4N$				
1	» $HClO_4 \frac{N}{10}$				
2,6	Solution de phtalate acide de potassium à 2,5 % en milieu acide				
4,9	»	»	» 2,5 % en présence de soude		
6	» de phosphate acide de potassium à 2,4 %			»	»
7,1	»	»	»	»	»
7,5	»	»	»	»	»
8,1	» d'acide borique à 2 % en présence de soude				
8,6	»	»	»	»	
9,2	»	»	»	»	
9,6	»	»	»	»	
10,2	»	»	»	»	
11	»	»	»	»	

L'étude des variations de la concentration en triester en fonction du temps a montré que l'expression $(1/t) \operatorname{Log} (C_0/c)$, est constante. On en a déduit que la réaction d'hydrolyse est du premier ordre.

Les valeurs prises par la constante K en fonction du pH sont (t étant exprimé en secondes) les suivantes :

pH.	0.	1.	2,6.	4,9.	6.	7,1.	7,5.
10^5K	6,44	4,14	4,83	7	9	13,3	13,3

	8,1.	8,6.	9,2.	9,6.	10,2.	11.
10^5K	5,98	6,78	9,2	10,8	18	Très grande

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus avec le diester [5] il apparaît que le triester est moins stable que ce dernier. On observe de plus que

l'hydrolyse se produit dans tout l'intervalle habituel des pH et non uniquement en milieu acide comme cela a lieu pour le diester ainsi que l'ont montré M. Selim et P. Leduc.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) J. Cavalier, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1898.

(2) E. Blumenthal et Herbert, *Trans. Faraday Soc.*, 1945, p. 41-66.

(3) Barnard, Bunton, Llewellyn, Oldham, Silver et Vernon, *Chemistry and Industry*, 1955, p. 760-763.

(4) J. Cheymol, P. Chabrier, M. Selim et P. Leduc, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1014.

(5) M. Selim et P. Leduc, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1187.

(*Laboratoire National de la Santé Publique,*
Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté de Pharmacie.)

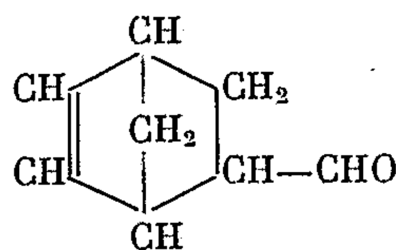
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques composés carbonyles dérivés du Δ-3-endométhylène-2.5 cyclohexyl méthanal et du Δ-3-métyl-6 endométhylène-2.5 cyclohexylméthanal.* Note de MM. **Thierry Chaudron** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs ont indiqué les méthodes de préparation de composés carbonylés obtenus à partir du cyclopentadiène par réaction de Diels et Alder, suivie de condensation du type Claisen. Ces produits peuvent être utilisés comme intermédiaires pour de nombreuses synthèses.

Les dérivés cyclohexéniques préparés à partir du cyclopentadiène d'une part (1), de l'acroléine et du crotonaldéhyde d'autre part, sont facilement accessibles et les rendements sont très satisfaisants. Ces composés possèdent une fonction aldéhyde restée libre, sur laquelle on peut effectuer des réactions de condensation avec des produits possédant des hydrogènes mobiles.

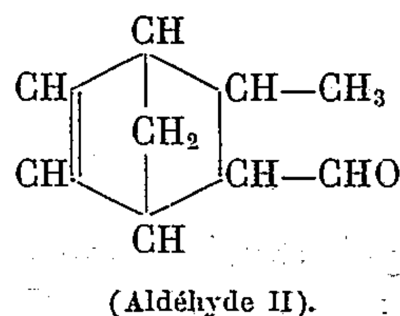
Sfiras (2) et plus récemment Cannet et Mousseron (3) ont décrit quelques-uns de ces produits. Ces travaux, quoique fragmentaires, présentent un intérêt certain, car ils montrent la possibilité d'édifier un nombre élevé de composés qui peuvent être utilisés comme point de départ pour de nombreuses synthèses, en partant d'aldéhydes obtenus par synthèse diénique, à partir de corps à doubles liaisons conjugués et d'un aldéhyde α-éthylénique, puis en effectuant sur ces produits des condensations du type Claisen-Schmidt.

On obtient aisément le Δ-3-endométhylène-2.5 cyclohexylméthanal en laissant réagir un mélange de cyclopentadiène et d'acroléine en proportion équimoléculaire; en solution éthérée, la réaction est rapide et fortement exothermique. Après purification par distillation fractionnée, les rendements sont de l'ordre de 70 %.



(Aldéhyde 1).

Pour le composé homologue, le Δ-3-méthyl-6 endométhylène-2.5 cyclohexylméthanal, le mode opératoire est différent : il est indispensable d'opérer dans un autoclave en chauffant à 100° pendant 4 à 5 h en présence de 0,5 à 1 % d'hydroquinone. Le rendement après distillation sous vide est de l'ordre de 60 %.



(Aldéhyde II).

Sur ces composés cyclohexéniques, grâce à la fonction aldéhyde restée libre, on peut condenser des aldéhydes ou des cétones possédant des groupements méthylène actifs.

La réaction s'effectue de la façon suivante : on mélange l'aldéhyde cyclohexénique avec un excès de composé carbonylé (environ 2 moles pour une). On ajoute le catalyseur de condensation, soit de l'eau de baryte saturée, soit quelques grammes d'éthylate de sodium, en ayant soin d'agiter et de chauffer continuellement pendant 5 h. Le produit est alors séparé par extraction à l'éther et purifié par distillation sous pression réduite. Voici quelques composés obtenus par cette méthode :

(Δ-3'-endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-3 méthyl-2 propène-2 al-1. $C_{11}H_{14}O$. — Ce composé est obtenu par condensation du propanal avec l'aldéhyde I. $É_{14}$ 105-106°; Rdt 50 %; n_{19} 1,5195.

(Δ-3'-endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-3 butyl-2 propène-2 al-1. $C_{15}H_{22}O$. — Ce composé est obtenu par condensation de l'heptanal avec l'aldéhyde I. $É_{0,05}$ 125°; Rdt 45 %; n_{18} 1,4756.

(Δ-3'endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-4 méthyl-3 butène-3 one-2. $C_{12}H_{16}O$. — Ce composé est obtenu par condensation de la méthylcétone avec l'aldéhyde I. $É_{15}$ 125-126°; Rdt 60 %; n_{17} 1,5105.

(Δ-3'-endométhylène-2'.5' cyclohexyl-)-5 méthyl-4 pentène-4 one-3. $C_{13}H_{18}O$. — Ce composé est obtenu par condensation de la diéthylcétone avec l'aldéhyde I. $É_{15}$ 144-145°; Rdt 45 %; n_{17} 1,5030.

(Δ-3'-endométhylène-2'.5' cyclohexyl) méthylène-2 cyclopentanone-1. $C_{13}H_{16}O$. — Ce composé est obtenu par condensation de la cyclopentanone avec l'aldéhyde I. $É_{20}$ 164-166°; Rdt 60 %; n_{18} 1,5368.

(Δ-3'-méthyl-6' endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-3 pentyl-2 propène-2 al-1. $C_{16}H_{24}O$. — Ce composé est obtenu par condensation d'heptanal avec l'aldéhyde II. $É_{0,05}$ 106°; Rdt 50 %; n_{18} 1,4748.

(Δ-3'-méthyl-6' endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-3 heptyl-2 propène-2 al-1. $C_{18}H_{28}O$. — Ce composé est obtenu par condensation du nonanal avec l'aldéhyde II. $É_{0,05}$ 155°; Rdt 40 %; n_{20} 1,4720.

(Δ-3'-méthyl-6' endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-4 butène-3-one-2. $C_{12}H_{16}O$. — Ce composé est obtenu par condensation d'acétone avec l'aldéhyde II. $É_{15}$ 124-127°; Rdt 70 %; n_{20} 1,5108.

(Δ-3'-méthyl-6' endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-5 propyl-4 pentène-4 one-3. $C_{16}H_{24}O$. — Ce composé est obtenu par condensation d'éthylbutylcétone avec l'aldéhyde II. $É_{17}$ 144-150°, Rdt 40 %; n_{18} 1,4965.

(Δ-3′-méthyl-6′ endométhylène-2′.5′ cyclohexyl)-4 pentyl-3 butène-3 one-2. $C_{17}H_{26}O$. — Ce composé est obtenu par condensation de méthylhexylcétone avec l'aldéhyde II. $É_{17}$ 178°; Rdt 35 %; n_{19} 1,4918.

Tous ces produits possèdent une odeur forte et pénétrante. Dans cette Note, nous avons présenté quelques composés; un Mémoire détaillé paraîtra ultérieurement au *Bulletin de la Société Chimique de France*.

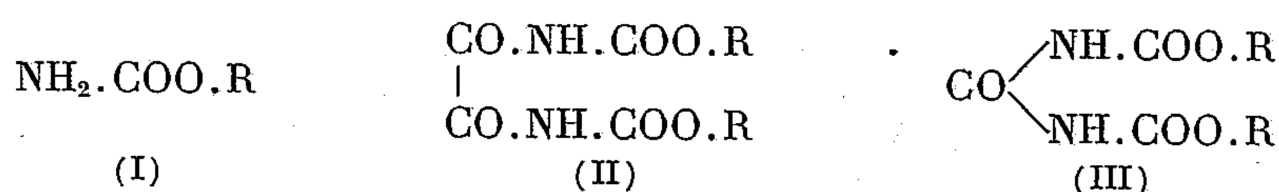
(1) DIELDS et ALDER, *Liebigs Ann.*, 470, 1929, p. 62.
(2) SFIRAS, *Recherche*, n° 8, 1958, p. 39.
(3) MOUSSERON et CANNET, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 398.

(*Laboratoire de Chimie organique, École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

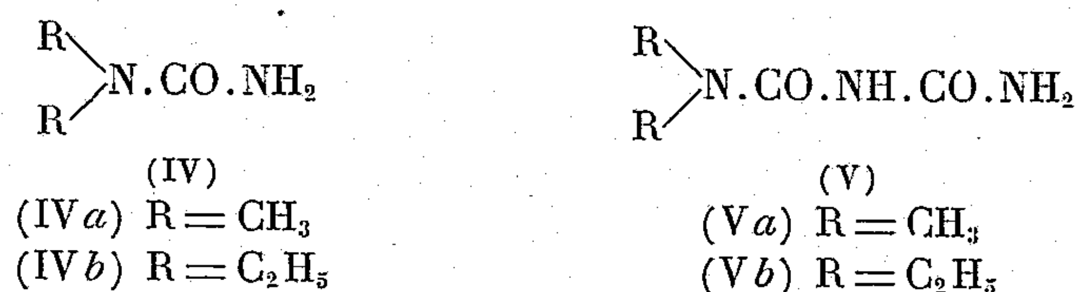
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure d'oxalyle sur les* N, N-*dialcoylurées et les* N, N-*dialcoylbiurets*. Note de MM. **Henry Najer, Pierre Chabrier, René Giudicelli** et **Jacques Menin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs constatent que le chlorure d'oxalyle réagit sur les N, N-dialcoylurées en conduisant, sans milieu intermédiaire, à l'oxalyl bis-[N'-(N, N-dialcoylurée)], alors qu'en milieu benzénique on obtient la carbonyl bis-[N'-(N, N-dialcoylurée)]. L'interaction du chlorure d'oxalyle et des N, N-dialcoylbiurets conduit à un dérivé oxalyle cyclique : l'acide N, N-dialcoylcarboxamide-I parabanique.

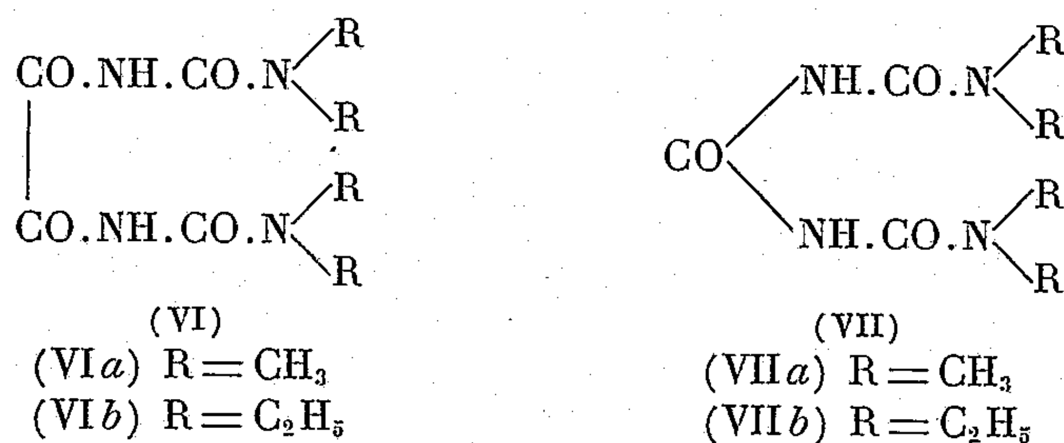
Dans une précédente Note (1), nous avons étudié l'action du chlorure d'oxalyle sur quelques carbamates d'alcoyle et de β-halogénoalcoyle (I) et constaté qu'en opérant, sans milieu intermédiaire, on obtenait uniquement un dérivé oxalyle (II), alors qu'en présence d'un grand volume de benzène, on isolait uniquement le dérivé carbonyle (III). Le benzène joue le rôle d'un agent de décarbonylation.



Dans le présent travail, nous nous proposons d'opposer le chlorure d'oxalyle à un certain nombre de N, N-dialcoylurées (IV) et N, N-dialcoylbiurets (V), la réaction étant effectuée, soit sans milieu intermédiaire, soit en présence de benzène.



Th. Bornwater (2) prépare la carbonyl bis-[N'-(N, N-diméthylurée)] (VII*a*), en faisant agir le chlorure d'oxalyle sur la N, N-diméthylurée (IV *a*), au sein du benzène, à chaud. Le même auteur essaye, sans succès, d'obtenir l'oxalyl bis-[N'-(N, N-diméthylurée)] (VI *a*), en opérant dans l'éther, à froid.



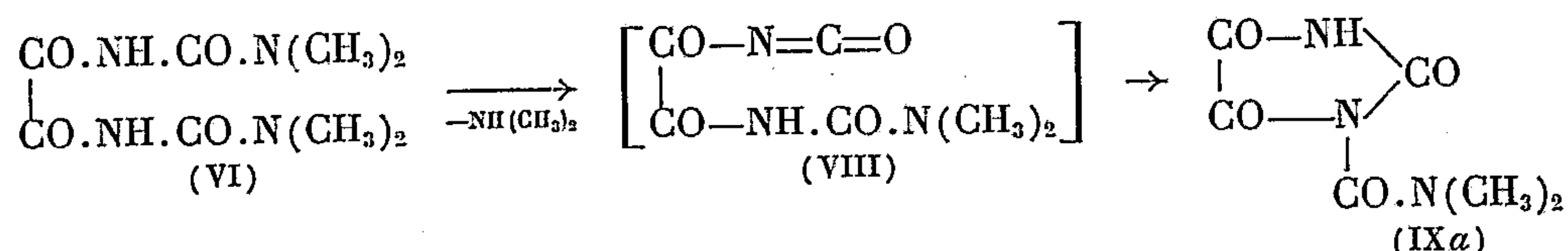
Si l'on mélange, vers 0°, 1,2 mol/g de chlorure d'oxalyle à 2 mol/g de

N, N-diméthylurée (IV *a*), puis que l'on porte le mélange pendant 15 mn à 80°, on obtient une masse noire, goudronneuse, d'où l'on peut extraire, par traitement à l'isopropanol, avec un rendement de 5 %, le dérivé oxalyle (VI *a*).

En travaillant dans les mêmes conditions, mais en substituant la N, N-diéthylurée (IV *b*) à la N, N-diméthylurée (IV *a*), on prépare (Rdt 12 %) l'oxalyl bis-[N'-(N, N-diéthylurée)] (VI *b*).

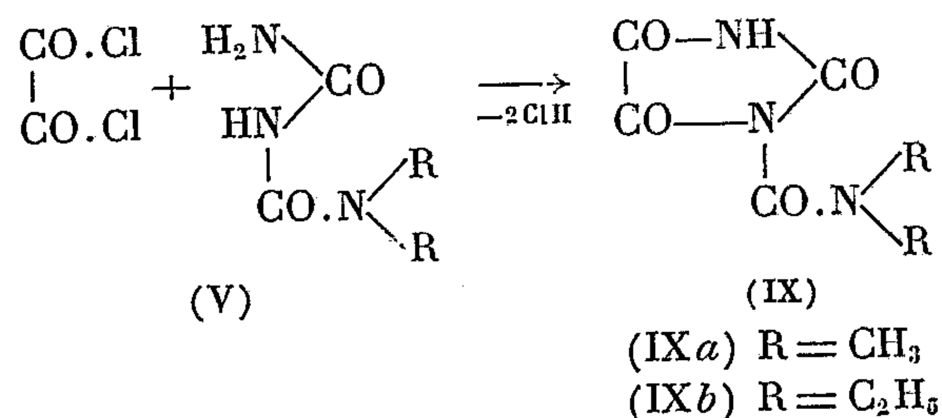
Si l'on ajoute le chlorure d'oxalyle à la N, N-diméthylurée (IV *a*), à la température ambiante, sans prendre la précaution de refroidir préalablement, et qu'on chauffe le mélange 4 h au bain-marie bouillant, on isole (Rdt 15 %), non plus le dérivé oxalyle (VI *a*), mais un composé dont l'analyse élémentaire correspond à la formule de l'acide N, N-diméthylcarboxamide-1 parabanique (IX *a*). Nous avons confirmé sa structure, en l'identifiant au composé résultant de l'action du chlorure d'oxalyle sur la N, N-diméthylbiuret (V *a*) (*voir* ci-dessous).

Sa formation s'expliquerait par une décomposition de l'oxalyl bis-[N'-(N, N-diméthylurée)] (VI *b*) avec départ d'une molécule de diméthylamine, l'isocyanate (VIII) formé, composé instable, se réarrangeant en acide N, N-diméthylcarboxamide-1 parabanique (IX *a*).



En faisant agir le chlorure d'oxalyle sur la N, N-diméthylurée (IV *a*) ou la N, N-diéthylurée (IV *b*), à chaud, au sein du benzène, nous retrouvons les résultats déjà constatés par Th. Bornwater [2] : formation exclusive d'un dérivé carbonyle (VII) (Rdt 35 à 40 %), le benzène jouant, comme dans le cas des carbamates (I), le rôle d'un agent de décarbonylation.

Par interaction de quantités équimoléculaires de chlorure d'oxalyle et d'une N, N-dialcoylbiuret (V), soit sans milieu intermédiaire, soit dans le benzène, on obtient — avec un rendement très satisfaisant — un acide N, N-dialcoylcarboxamide-1 parabanique (IX), dérivés de l'acide parabanique non décrits jusqu'ici. La nature du milieu réactionnel est donc sans influence sur le cours de la réaction.



Les biurets (V) contenant un groupement amide secondaire, la formation exclusive d'un dérivé oxalyle est en accord avec les observations de Th. Bornwater (²), qu'en milieu benzénique, le chlorure d'oxalyle réagit sur les amides primaires en formant un dérivé carbonyle, et sur les amides secondaires en conduisant au dérivé oxalyle.

Formules et analyses des nouveaux composés.

	F (°C).	
$CO<^{NH.CO.N(CH_3)_2}_{NH.CO.N(CH_3)_2}$	176-177 (*)	Calculé %, C 41,58; H 6,93; N 27,72 Trouvé %, C 41,5; H 7,3; N 27,64
$CO.NH.CO.N(CH_3)_2$ — $CO.NH.CO.N(CH_3)_2$	225-228	Calculé %, C 41,74; H 6,08; N 24,35 Trouvé %, C 42,0; H 6,1; N 24,35
$CO<^{NH.CO.N(C_2H_5)_2}_{NH.CO.N(C_2H_5)_2}$	124	Calculé %, C 51,16; H 8,53; N 21,7 Trouvé %, C 50,6; H 8,7; N 21,45
$CO.NH.CO.N(C_2H_5)_2$ — $CO.NH.CO.N(C_2H_5)_2$	182-183	Calculé %, C 50,35; H 7,69; N 19,58 Trouvé %, C 50,3; H 7,7; N 19,63
CO—NH—CO—N(—CO.N(CH₃)₂)—CO (cycle : $CO-NH$, $CO-N$, $>CO$; $N-CO.N(CH_3)_2$)	265	Calculé %, C 38,91; H 3,78; N 22,70 Trouvé %, C 39,2; H 4,0; N 22,66
cycle : $CO-NH$, $CO-N$, $>CO$; $N-CO.N(C_2H_5)_2$	165-166	Calculé %, C 45,07; H 5,16; N 19,71 Trouvé %, C 45,6; H 5,2; N 19,75

(*) Ce composé a déjà été préparé par Th. Bornwater (²), qui le recristallise dans l'eau, formant ainsi un semi-hydrate, F 139-140°. Nous l'avons recristallisé dans l'alcool absolu, puis séché pendant 6 h à 110° sous 20 mm et sur anhydride phosphorique, obtenant ainsi le composé anhydre.

En résumé, lorsqu'on fait réagir le chlorure d'oxalyle sur une N, N-dialcoylurée (IV), sans milieu intermédiaire, on forme un dérivé oxalyle (VI), alors qu'en opérant en milieu benzénique on isole un dérivé carbonyle (VII). Le benzène joue, comme dans le cas des carbamates (I), le rôle d'un agent de décarbonylation.

Par interaction du chlorure d'oxalyle et d'une N, N-dialcoylbiuret (V), on obtient, indépendamment du milieu réactionnel, un acide N, N-dialcoylcarboxamide-1 parabanique.

(¹) H. Najer et Ph. Mabille, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2727.
(²) Th. Bornwater, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 31, 1912, p. 105-141.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Comportement dynamique des électrons rapides dans une lamelle cristalline.* Note (*) de MM. **Pierre Perio** et **Max Tournarie**, présentée par M. Francis Perrin.

La substitution d'un « espace mixte » à l'espace réciproque facilite la manipulation de l'équation dynamique. La loi de Friedel est conservée. L'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin-Rayleigh apparaît comme une approximation plane et explique l'évolution de certaines images en microscopie électronique.

La théorie dynamique de la diffraction des électrons ([1]) a été calquée sur celle des rayons X ([2]). Aussi la résolution des équations nécessite des hypothèses de plus en plus restrictives sur les cas traités tout en entraînant une complication croissante des solutions même approchées ([3]). Nous avons cherché une autre voie permettant de serrer plus près la réalité physique. Trois faits essentiels ressortent de l'analyse de la propagation des électrons :

1° La diffusion élastique des électrons rapides est très faible en arrière. Cette propriété n'avait pas été exploitée. Elle permet de ne considérer l'évolution du faisceau diffracté que dans le sens de propagation du faisceau incident. A l'entrée et à la sortie du cristal, l'intensité du faisceau n'est pas modifiée par réflexion de plus de 10^{-6} %. La position de la face de sortie est donc sans influence sur l'évolution à l'intérieur du cristal et l'on peut la rejeter à l'infini en convenant de prendre l'état des faisceaux à la profondeur x_1 pour celui du diagramme de diffraction d'une lamelle d'épaisseur x_1 (origine prise sur la face d'entrée).

2° Comme le faisceau évolue dans le sens de propagation, la transformation de Fourier dans cette direction est mal adaptée pour le décrire. En effet, la solution stationnaire dans le temps n'est pas périodique dans la direction de propagation.

3° Le plus souvent, la face d'entrée est parallèle à un plan (x_2, x_3) de haute densité. Le cristal est orienté de telle façon que les taches de diffraction peuvent être indexées *okl*; la structure périodique du cristal suivant x_1 échappe aux électrons et nous pouvons le considérer comme continu suivant cette direction.

Nous n'effectuons donc la transformation de Fourier que suivant les deux directions x_2 et x_3 auxquelles correspondent X_2 et X_3 dans le plan réciproque. L'équation de Schrödinger fait intervenir les φ_{kl} qui sont $2m/\hbar^2$ fois les coefficients du développement en série de Fourier de la projection $V(x_2, x_3)$ du potentiel sur (x_2, x_3), et K_{00}, le vecteur d'onde du faisceau incident dans le vide. Pour un faisceau repéré par ses directions réciproques ε_2 et ε_3, la solution peut être décomposée en un ensemble

de directions discrètes pilotant des ondes d'amplitude $\varphi_{kl}(x_1)$ satisfaisant à

$$\left[L_{kl}^2 + \frac{d^2}{dx_1^2}\right]\varphi_{kl}(x_1) = {\sum_{mn}}' \rho_{mn}\varphi_{k-m,\,l-n}(x_1), \tag{1}$$

avec

$$L_{kl}^2 = K_{00}^2 - \rho_{00} - 4\pi^2 A_2^2[k+\varepsilon_2]^2 - 4\pi^2 A_3^2[l+\varepsilon_3]^2.$$

Solution rigoureuse. — L'ensemble des $\varphi_{kl}(x_1)$ représenté par $|x_1\rangle$ satisfait à l'équation différentielle

$$\frac{d}{dx_1}|x_1\rangle = \mathbf{M}|x_1\rangle \tag{2}$$

qui définit la matrice de propagation M. L'intégration de (2) donne

$$|x_1\rangle = e^{x_1\mathbf{M}}|0+\rangle. \tag{3}$$

En portant (3) dans (1), on obtient

$$\mathbf{M}^2 = \mathbf{V} - \mathbf{L}^2. \tag{4}$$

En milieu non absorbant exp $(x_1\mathbf{M})$ est unitaire. Il faut donc que

$$\mathbf{M} + \mathbf{M}^\dagger = \mathbf{0}, \tag{5}$$

0 étant la matrice nulle. La recherche d'une matrice **M** répondant approximativement à (4) doit se faire en conservant (5) et peut se faire à partir d'une première approximation cinématique. On itère suivant

$$\mathbf{M}_{n+1} = \mathbf{M}_n + \frac{i}{4}\mathbf{L}^{-1}[\mathbf{M}_n^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{V}] + \frac{i}{4}[\mathbf{M}_n^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{V}]\mathbf{L}^{-1}. \tag{6}$$

La loi de Friedel est rigoureusement conservée : soit $\langle u_{kl}|$ défini par $\varphi_{kl}(x_1) = \langle u_{kl}|x_1\rangle$ et **T** la matrice de transformation orthogonale qui change le signe des indices. On montre que

$$\langle u_{\bar{k}\bar{l}}|e^{x_1\mathbf{M}}|0+\rangle = \langle u_{kl}|e^{x_1\mathbf{M}^*}\mathbf{T}|0+\rangle. \tag{7}$$

L'amplitude du nœud *kl* pour un faiseau incident $\varepsilon_2\varepsilon_3$ est donc conjuguée de celle du nœud $\bar{k}.\bar{l}$ pour le faisceau $\bar{\varepsilon}_2.\bar{\varepsilon}_3$. Dans les applications où $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 0$, on devra nécessairement prendre un nombre impair de faisceaux possibles. Enfin l'invalidité apparente de la loi de Friedel obtenue par certains calculs approchés ([4]) doit vraisemblablement être attribuée à une dissymétrie dans les approximations.

Application. — L'application des équations précédentes demande le recours, soit aux calculatrices électroniques, soit à une approximation supplémentaire. L'approximation plane du type WKBR revient à négliger le terme d'interférence entre les faisceaux dû à leur déphasage par inclinaison. Les amplitudes peuvent être considérées comme proportionnelles

aux coefficients du développement en série de Fourier d'un « potentiel dynamique » V_{δ} de modulée unité :

$$V_{\delta}(x_2, x_3) = e^{\frac{ix_1 V(x_2, x_3)}{2L_{00}}}. \tag{8}$$

On en tire immédiatement plusieurs conséquences.

L'image cohérente en microscopie électronique, considérée comme transformée inverse du diagramme de diffraction, est d'autant plus contrastée que le diaphragme objectif est plus petit et d'autant plus finement détaillée que le diaphragme est plus ouvert, ces détails n'étant pas forcément représentatifs du potentiel vrai.

On peut traiter analytiquement la diffraction par un potentiel sinusoïdal dans les deux directions, ce qui correspond à neuf nœuds permis. Tous les nœuds permis et interdits sont représentés dans le diagramme et l'amplitude des faisceaux oscille sans période bien définie. Avec un potentiel interne de 10 V pour 01, 00, $0\bar{1}$, 5 V pour 10 et $\bar{1}0$, et 2,5 V pour 11, $1\bar{1}$, $\bar{1}1$ et $\bar{1}\bar{1}$, et des électrons incidents de 100 keV, l'annulation du faisceau direct a lieu pour 120, 240, 276, 433, 552, 590 Å, etc. de pénétration. La solution n'est donc plus pendulaire, mais l'intensité se répartit peu à peu entre les nœuds permis et interdits, produisant un affaiblissement sensible des premiers.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) C. H. Mac Gillavry, *Physica*, 7, 1940, p. 329.

(2) H. Bethe, *Ann. Phys. Lpz.*, 87, 1928, p. 55.

(3) K. Kambe, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 1957, p. 13.

(4) F. Fujimoto, *The extension of the dynamical Theory of Electron diffraction to the Case of many Reflection*, Univ. of Tokio, mai 1959.

RADIOGÉOLOGIE. — *Mesure de l'âge de l'une des coulées volcaniques issues du Puy-de-la-Vache (Puy-de-Dôme) par la méthode du carbone* 14. Note (*) de M. **Henri Pelletier**, Mme **Georgette Delibrias**, M. **Jacques Labeyrie**, Mlle **Marie-Thérèse Perquis** et M. **Aimé Rudel**, présentée par M. Francis Perrin.

Le recouvrement des terrains par les laves volcaniques crée des conditions particulièrement bonnes pour le datage des éruptions correspondantes par la méthode du ^{14}C. La grande éruption du Puy-de-la-Vache, en Auvergne, a été datée ainsi; on a trouvé : 5 690 ans (± 350 ans) avant J.-C.

Les éruptions volcaniques de la chaîne des puys en Auvergne ayant eu d'importantes conséquences géologiques et géographiques pour cette région, et étant parfois en relation avec des gisements préhistoriques, la détermination précise de leur âge peut présenter un très grand intérêt.

La conservation presque intacte des appareils volcaniques d'une part, les modifications apportées au relief par l'érosion depuis l'établissement des coulées volcaniques d'autre part, et enfin les contenus fossiles des sols sur lesquels se sont épanchées les laves ne permettent pas encore l'établissement d'une datation satisfaisante par les méthodes géologiques classiques.

Par contre, la méthode utilisant la mesure de la décroissance de la radioactivité du ^{14}C semble particulièrement adaptée à une estimation précise de l'âge des éruptions.

Les conditions mêmes dans lesquelles se sont effectués la fixation et l'enfouissement du matériel pouvant servir aux mesures de datage semblent, en outre, apporter toutes garanties.

Les coulées de lave ont en effet recouvert assez brusquement une végétation active en lui faisant subir les effets d'une température qui l'ont déshydratée et carbonisée partiellement.

Par suite de sa solidification postérieure, la lave a formé au-dessus un épais manteau résistant, mettant les restes végétaux à l'abri des atteintes météoriques et des déprédations variées, telles que celles produites par la pénétration de racines de végétaux plus récents. En certaines zones des coulées, la lave par suite d'un refroidissement plus lent, se montre particulièrement compacte, et n'a pu donner lieu à aucune infiltration. De plus, le sol qu'elle recouvre a subi du fait de la chaleur dégagée lors de l'épanchement, une cuisson qui en a fixé définitivement la structure et lui a conféré une meilleure résistance mécanique, ce qui garantit que l'échantillon carboné est resté en place depuis le moment de l'éruption.

C'est de l'un de ces points particulièrement favorables que provient l'échantillon qui a servi à nos mesures.

Nous avons profité de ces circonstances pour essayer de mesurer l'âge de l'une des grandes coulées de lave de la chaîne des puys, celle qui s'étend

du Puy-de-la-Vache jusqu'à Saint-Saturnin (Puy-de-Dôme) et qui est considérée comme une des plus récentes du Massif Central.

Le point exact du prélèvement se trouve sur le flanc Sud-Est de la coulée, à 300 m environ au Sud-Ouest de la place du vieux château de Saint-Saturnin, en suivant le chemin qui descend vers la Monne et à l'endroit où il bifurque par 45°39′28″ lat. N et 3°5′32″ long. E (M. I.).

L'échantillon a été prélevé il y a une quinzaine d'années.

Il est constitué par quelques grammes de branche de chêne carbonisée qui était encastrée dans le sol supportant la coulée, au contact du sol végétal fossile et de la coulée. En cet endroit la coupe s'établit comme suit :

De bas en haut :

— sable argileux d'origine granitique contenant maints débris végétaux carbonisés;

— une couche de cendres claires 1 cm d'épaisseur;

— cendres compactes et noires 25 cm;

— enfin basalte massif de la coulée, sur une puissance de 10 m environ.

L'âge de l'échantillon a été mesuré sur l'installation de datage du Centre d'Études nucléaires de Saclay, avec les traitements habituels ([1]). On a trouvé 7 650 ans (± 350 ans).

L'éruption a donc eu lieu 5 690 ans (± 350 ans) avant le début de l'ère chrétienne, les 350 ans d'erreur indiqués sont calculés d'après les fluctuations statistiques du rayonnement β du ^{14}C pendant la durée de la mesure.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

([1]) G. Delibrias et M.-Th. Perquis, *B. I. S. T. du C. E. A.*, 26, 1958, p. 1-3.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Particularités structurales des phyllodes décurrents chez les* Acacia *australiens de la section* « Alatæ ». Note (*) de M. **Robert Lemesle** et Mlle **Jacqueline Rousseau**, présentée par M. René Souèges.

Les portions basiliaires des phyllodes, chez certains *Acacia*, forment deux ailes opposées et continues. Leur mésophylle est entièrement chlorophyllien chez les *A. alata* et *A. diptera*; chez les *A. stenoptera* et *A. glaucoptera*, il se compose de deux bandes de tissu palissadique séparées par une large zone tannifère non assimilatrice.

Certaines espèces australiennes d'*Acacia*, classées par Bentham [1] dans la section « *Alatæ* », se font remarquer par les phyllodes distiques, falciformes, fortement décurrents; leurs prolongements inférieurs forment ainsi sur la tige deux ailes opposées, continues, dont la largeur varie ordinairement de 2 à 4 mm. De tels caractères ont été signalés chez les *Acacia alata* R. Br., *A. diptera* Lindl., *A. stenoptera* Benth. et *A. glaucoptera* Benth., espèces localisées en des contrées xérothermiques du sud-ouest de l'Australie.

La présente Note sera consacrée à l'étude structurale de ces ailes, lesquelles ne doivent pas être confondues avec les « macroptères », expansions aliformes d'origine caulinaire, assez fréquentes chez les Papilionacées.

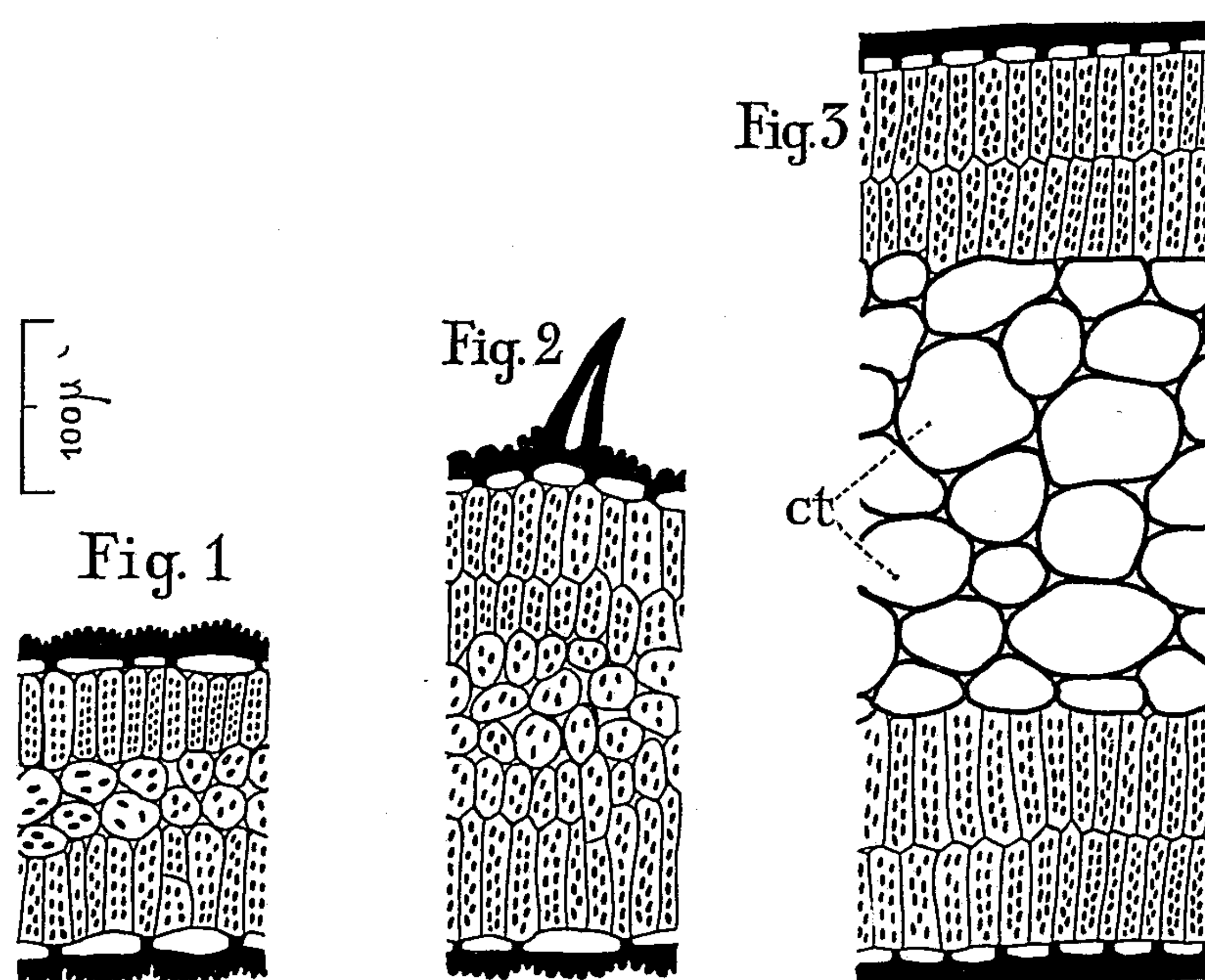
Acacia alata R. Br. — Les ailes de cette espèce se recourbant plus ou moins, on peut distinguer une face convexe et une face concave; la section transversale de la tige ailée se montre ainsi légèrement canaliculée. Assez minces sur la majeure partie de leur étendue (180 μ d'épaisseur), ces ailes se dilatent près de leur bord externe.

Sur chaque face, les cellules épidermiques sont allongées tangentiellement et pourvues d'une forte cuticule très festonnée; les stomates nombreux, superficiels avec une ample chambre sous-stomatique. Sur le bord renflé de l'aile, on remarque la présence de poils tecteurs constitués d'un élément conique ou arqué, de 70 à 180 μ, à paroi cutinisée.

Tout le mésophylle est chlorophyllien, du type isolatéral. Au-dessous de chaque épiderme, le tissu palissadique se compose d'une rangée de cellules très allongées. La région centrale, moins riche en chloroplastes, comprend trois à quatre assises d'éléments sphériques ou ovoïdes. Le bord renflé de l'aile est occupé par un considérable paquet fibreux, lequel englobe un faisceau marginal.

Cette structure que nous venons de décrire se retrouve dans la plupart des spécimens examinés. Cependant certains échantillons, originaires des mêmes contrées, se distinguent par quelques particularités : 1° La présence de poils tecteurs non seulement sur le bord renflé de l'aile, mais aussi sur les faces, en même temps que leur longueur s'accentue (jusqu'à 400 μ). 2° L'existence, au-dessous de chaque épiderme, de cellules oxalifères. 3° La réduction du tissu palissadrique du mésophylle, lequel tend à devenir bifacial. Ces modifications correspondent sans doute à des variations dans les conditions de xérophilie et d'héliophilie.

Acacia diptera Lindl. — Ici, les ailes un peu plus épaisses sont encore incurvées, mais non renflées aux extrémités; les poils tecteurs se rencontrent sur les bords et sur les faces; leur longueur varie de 100 à 180 μ. Sous chaque épiderme, on observe deux rangées de cellules palissadiques, celles de la face convexe plus hautes que celles de la face opposée; ce tissu passe graduellement à une région centrale moins chlorophyllienne formée de trois à quatre assises d'éléments globuleux ou ovoïdes. Sur le bord libre de l'aile, un gros arc fibreux coiffe un faisceau marginal.



Coupes d'une portion de l'aile chez les *Acacia alata* (*fig.* 1), *A. diptera* (*fig.* 2), *A. stenoptera* (*fig.* 3) — *ct*, cellules tannifères de la zone centrale du mésophylle.

Acacia stenoptera Benth. — Chez cette espèce, ainsi que chez la suivante, les ailes ne se replient pas et se montrent totalement dépourvues de poils tecteurs.

L'épaisseur des ailes de l'*A. stenoptera* peut atteindre 550 μ. Les cellules épidermiques ont une forte cuticule lisse. Le mésophylle, du type isolatéral diplophylle, comprend, sous chaque épiderme, deux assises d'éléments palissadiques très chlorophylliens; ce chlorenchyme passe brusquement, en dedans, à une région parenchymateuse non assimilatrice constituée de grandes cellules à paroi lignifiée; le tanin, sous la forme d'un contenu jaunâtre, remplit la cavité de toutes ces cellules; de plus, les réactifs microchimiques appropriés permettent d'affirmer que ce tanin est associé à des composés résineux et à un mucilage pectosique; sur le bord externe de l'aile, un gros cordon de fibres scléreuses coiffe un faisceau conducteur marginal.

Acacia glaucoptera Benth. — Le mésophylle réalise le même type que dans l'espèce précédente et les constituants de la zone centrale non assimilatrice renferment un contenu semblable; cependant, la paroi de ces éléments tannifères reste toujours de nature cellulosique. De plus, sous chaque épiderme, il existe de nombreuses cellules oxalifères.

Conclusion. — Chez ces quatre espèces d'*Acacia* de la section « *Alatæ* », les ailes présentent ainsi deux types structuraux distincts :

Le premier caractérisé par les ailes plus ou moins recourbées, la présence de poils tecteurs, le mésophylle entièrement assimilateur, le plus souvent à tendance isolatérale, avec une ou deux rangées d'éléments palissadiques sur chaque face, et une étroite région centrale à cellules globuleuses ou ovoïdes moins riches en chloroplastes.

Le second se distingue par les ailes plus épaisses et coriaces, jamais repliées, complètement glabres, à mésophylle comprenant deux bandes de tissu assimilateur fortement palissadique, séparées par une large zone centrale de grands éléments non chlorophylliens, lesquels renferment un complexe de tanin et de résine associé à un mucilage pectosique.

Le premier type se rencontre chez les *Acacia alata* R. Br. et *A. diptera* Lindl.; le second chez les *Acacia stenoptera* Benth. et *A. glaucoptera* Benth.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) G. Bentham, *Flora australiensis*, 2, London, 1866, p. 320.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude des pigments du genre* Nicotiana. Note de M. **Camille Izard**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Au cours des deux dernières années, nous avons entrepris des recherches systématiques concernant la pigmentation de différentes espèces et variétés du genre *Nicotiana*, en vue de mettre éventuellement en évidence des relations d'ordre chimique entre les diverses sections de la classification de Goodspeed (1954) (1).

Dans ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressé aux anthocyanidines. La technique suivie a été la suivante : extraction par l'acide chlorhydrique froid à 1 %, hydrolyse à chaud en milieu fortement acide, épuisement par l'alcool isoamylique; le pigment, déposé sur papier Whatman n° 1, est chromatographié avec trois solvants différents, en présence d'échantillons authentiques (Bate-Smith, 1954) (2).

En accord avec Goodspeed, la coloration de la corolle des diverses espèces, permet de définir grossièrement trois catégories : de jaune à vert pour le sous-genre *Rustica* et certaines espèces du sous-genre *Petunioides* comme *N. langsdorffii*, *N. trigonophylla*, *N. undulata* et *N. arentsii*; de blanc à rouge pour le sous-genre *Tabacum* et *N. forgetiana* du sous-genre *Petunioides*; blanc, avec ou sans traces d'anthocyanes pour le sous-genre *Petunioides*. En fait, mis à part le sous-genre *Tabacum* et *N. forgetiana*, les *Nicotianæ* sont caractérisées par une très faible coloration. De plus, certaines espèces ou variétés à corolle jaune ayant parfois l'ovaire, la tige ou les pétioles plus ou moins violacés, nous avons étudié leur pigmentation au niveau de ces différents organes. Enfin, des renseignements concernant la dominance ont pu être obtenus par l'étude d'hybrides interspécifiques. Le présent travail a donc porté, en définitive, sur une centaine d'espèces, variétés ou hybrides susceptibles d'élaborer des anthocyanes.

I. Sous-genre *Rustica*. — Les trois sections *Paniculatæ*, *Thyrsifloræ* et *Rusticæ* comportent des espèces à fleurs jaunes; cependant, *N. glauca* synthétise des anthocyanes localisées sur la tige et les jeunes feuilles. *N. glauca* var. *lateritia* a des fleurs jaunes maculées de violet. Dans la section *Rusticæ*, la variété *Cerinthoides* a l'ovaire légèrement pigmenté. *N. glauca* (Izard, 1958) (3) et *N. rustica* var. *cerinthoides* contiennent de la delphinidine; chez *N. glauca* var. *lateritia*, nous avons détecté une tache principale de delphinidine et un peu de cyanidine.

II. Sous-genre *Tabacum*. — Celui-ci comprend les deux sections *Tomentosæ* et *Genuinæ*. La section *Genuinæ* qui réunit toutes les variétés de l'espèce *N. tabacum*, est caractérisée par la présence de cyanidine; nous avons examiné une trentaine de variétés provenant des diverses parties du monde : toutes ne contenaient pratiquement que de la cyanidine.

Dans la section *Tomentosæ*, *N. otophora* ne contient également que de la cyanidine; *N. glutinosa* synthétise de la cyanidine et quelques traces de delphinidine, notamment en fin de saison.

III. Sous-genre *Petunioides*. — Parmi les neuf sections du sous-genre, seule la section *Trigonophyllæ* (*N. trigonophylla* et *N. palmeri*) ne renferme que des espèces non pigmentées, du moins sous notre climat. Dans la section *Undulatæ*, *N. undulata* et *N. arentsii* (tige) ne contiennent que de la delphinidine; il en est de même pour les sections *Repandæ* (*N. repanda*, *N. nesophila*), *Noctifloræ* (*N. noctiflora*, *N. petunioides*), *Acuminatæ* (*N. acuminata*, *N. pauciflora*, *N. attenuata*, *N. corymbosa*, *N. miersii*, *N. linearis*), *Bigelovianæ* (*N. bigelovii*, *N. bigelovii* var. *quadrivalvis*) et *Nudicaules* (*N. nudicaulis*). La section *Alatæ* est intéressante car elle comporte, outre *N. sylvestris* espèce à fleurs blanches et *N. langsdorffii* à fleurs jaunes mais à pollen bleu, une série d'espèces à fleurs plus ou moins pigmentées et à anthères violettes. L'étude chimique a montré que toutes les espèces de cette section, sauf *N. sylvestris*, synthétisaient de la delphinidine comme pigment principal et de la cyanidine comme pigment secondaire, notamment au niveau des anthères. La section *Suaveolentes* qui groupe les espèces d'origine australienne, est assez homogène; en effet, la majorité des espèces examinées (*N. suaveolens*, *N. maritima*, *N. excelsior*, *N. exigua*, *N. occidentalis*, *N. debneyi*) contiennent de la delphinidine. Seule, *N. megalosiphon* dont les anthères sont violettes, synthétise un peu de cyanidine en plus de la delphinidine qui reste le pigment principal et s'apparente ainsi aux espèces de la section *Alatæ*.

De ce qui précède, nous pouvons conclure que le sous-genre *Tabacum* est caractérisé par sa faculté de synthétiser de la cyanidine, alors que les espèces pigmentées des sous-genres *Rustica* et *Petunioides* élaborent essentiellement de la delphinidine; seules les espèces de la section *Alatæ* et *N. megalosiphon*, contiennent très régulièrement, outre de la delphinidine, quelques traces de cyanidine :

Anthocyanidines.	Sous-genre *Rustica.*	Sous-genre *Tabacum.*	Sous-genre *Petunioides.*
Fréquence	Rare	Commune	Commune
Nature........	*Delphinidine* ou plus rarement delphinidine avec traces de cyanidine (*N. glauca*)	*Cyanidine* ou plus rarement, cyanidine avec traces de delphinidine (*N. glutinosa*)	*Delphinidine* ou delphinidine avec traces de cyanidine (*Alatæ*)

Par ailleurs, l'étude d'une trentaine d'hybrides interspécifiques a permis de dégager les faits généraux ci-après :

a. Tout hybride d'espèces faisant intervenir le génome *N. tabacum* (*Genuinæ*) synthétise, soit de la cyanidine : *N. tabacum* × *N. sylvestris*, *N. glutinosa* × *N. tabacum* (*N. glutinosa* × *N. sylvestris*) × *N. tabacum*, soit de la cyanidine avec quelques traces de delphinidine : *N. quadrivalvis* × *N.*

tabacum, *N. suaveolens* × *N. tabacum*, *N. rustica* × *N. tabacum*, *N. glauca* × *N. tabacum*.

b. Tout hybride d'espèces ne faisant pas intervenir le génome *N. tabacum* (*Genuinæ*) synthétise, soit de la delphinidine : *N. suaveolens* × *N. bigelovii*, *N. suaveolens* × *N. plumbaginifolia*, *N. bigelovii* × *N. glauca*, *N. glauca* × *N. longiflora*, etc.; soit de la delphinidine avec quelques traces de cyanidine : *N. glauca* × *N. langsdorffii*, *N. repanda* × *N. sylvestris*, *N. glutinosa* × *N. glauca*, *N. bigelovii* × *N. glutinosa*, *N. glutinosa* × *N. suaveolens*, *N. suaveolens* × *N. megalosiphon*, *N. paniculata* × *N. langsdorffii*.

Il existe cependant une exception remarquable avec l'hybride *N. glutinosa* (*Tomentosæ*) × *N. sylvestris* dont la cyanidine constitue le pigment principal; c'est le seul cas où un hybride de *N. glutinosa* se comporte comme un hybride de *N. tabacum* (*Genuinæ*). Tout se passe comme si *N. sylvestris* renforçait certains caractères spécifiquement *Tabacum* de l'espèce *N. glutinosa* qui a bien sa place dans le sous-genre *Tabacum*. Par contre, *N. sylvestris*, elle-même dépourvue d'anthocyanes, paraît plus proche du sous-genre *Tabacum* que du sous-genre *Petunioides* et la position que lui attribue Goodspeed dans la section *Alatæ* paraît peu justifiée. Sans aller jusqu'à incorporer *N. sylvestris* dans le sous-genre *Tabacum* (Kostoff, 1943) ([4]), cette espèce qui, d'après Goodspeed, « is a product of specialization, a derivative of a stock incorporating characters of all three subgenera », pourrait constituer une section particulière (*Sylvestræ*) du sous-genre *Petunioides*.

En résumé, les recherches rapportées ci-dessus, confirment dans son ensemble la classification de Goodspeed et révèlent des différences fondamentales entre les espèces des sous-genres *Tabacum* et *Petunioides*, en ce qui concerne la nature et la synthèse des anthocyanidines.

([1]) T. H. GOODSPEED, *The genus Nicotiana*, *Chronica Botanica*, 1954, p. 1-536.

([2]) E. C. BATE-SMITH, *Biochem. Journal*, 58, n° 1, 1954, p. 122-125.

([3]) C. IZARD, *Ann. Inst. Tabacs*, Bergerac, 1958, p. 67-76.

([4]) D. KOSTOFF, *Cytogenetics of the genus Nicotiana*, State's Printing House, Sofia, 1943, p. 1-1071.

(*Institut Expérimental des Tabacs, Bergerac.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action du cyanure de potassium sur les stades prégastruléens de l'œuf de* Salmo irideus (*Truite arc-en-ciel*). Note de MM. **Charles Devillers**, **Jerzy Domurat** et Mme **Juliette Colas**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Dans une précédente Note [1] nous avons montré que l'action ménagée du KCN permettait de dissocier, dans la gastrulation, les mouvements morphogénétiques, peu sensibles, de la différenciation cellulaire, plus sensible. L'inhibition de cette dernière est toutefois réversible et le report en eau courante provoque la reprise de la morphogenèse au cours de laquelle se manifestent pourtant des troubles graves.

L'action immédiate sur la différenciation peut résulter du seul arrêt, réversible, des mitoses. L'action lointaine implique, très probablement, l'altération de constituants cellulaires, non encore déterminés, engagés dans le processus de différenciation.

En limitant nos nouvelles recherches aux seuls stades prégastruléens nous voulions analyser le processus des mitoses mais surtout nous désirions savoir s'il se manifesterait une action lointaine du KCN se répercutant sur la différenciation.

Les œufs, dans leur coque, étaient soumis à l'action de KCN M/1000 neutralisé, à divers stades depuis la ponte jusqu'au début de la gastrulation (température d'élevage, 6° C). Au bout de 24 h une partie du lot était fixée, l'autre placée en eau courante et des prélèvements y étaient faits toutes les 48 h. Les expériences étaient arrêtées, dans les meilleurs cas, à la fermeture du blastopore.

Sur des œufs fraîchement pondus, le cyanure arrête vite la différenciation bipolaire. Après 24 h de traitement le disque embryonnaire a conservé à peu près, son aspect irrégulier du départ tandis que les témoins ont déjà terminé leur deuxième segmentation. Nous ne savons pas si la copulation des pronuclei, non terminée à la mise en expérience, a été ou non arrêtée.

Avec la remise en eau courante se manifestent des différences dans la sensibilité des pontes. Pour les plus résistantes, après 24 h d'eau, le germe a réalisé sa forme normale, circulaire, et il se segmente. Au début les blastomères se scindent irrégulièrement mais c'est là une anomalie passagère qui s'efface après 72 h. Plus rien ne distingue alors ces germes de ceux d'œufs normaux.

Dans les pontes sensibles le mécanisme, cyanosensible, de la différenciation bipolaire paraît avoir été gravement altéré : tout le cytoplasme n'arrive pas à se rassembler dans le blastodisque qui conserve, de ce fait, une forme irrégulière. Il se segmente toutefois, à vitesse normale, mais dégénère vers le stade morula.

L'achèvement de la différenciation bipolaire n'est donc pas une condition préalable à la mise en route de la segmentation, moins sensible à l'action de KCN.

Pour analyser l'effet de KCN sur la mitose, les œufs ont été traités pendant 2, 4, 6, ..., 24 h. Au bout de 2 h les noyaux, au repos ou en division, ont conservé un aspect normal; on ne peut donc encore savoir si les mitoses sont arrêtées; elles le sont très certainement après 4 h : la chromatine commence à se gonfler et les chromosomes ont tendance à s'agglutiner. Dans les noyaux au repos s'observe aussi un début d'altération de la chromatine accompagné d'une légère vacuolisation du (ou des) nucléole. Ces altérations s'accentuant, sur les œufs de 24 h, la chromatine en division ne dessine plus que des flaques irrégulières à chromosomes indiscernables. Les noyaux au repos sont gonflés; le nucléole est une grosse vésicule et le réseau chromatinien s'est contracté (?) en une série de points presque totalement isolés les uns des autres. Dans son ensemble le noyau apparaît très clair.

Malgré leur sévérité apparente ces altérations morphologiques ne sont pas fatales puisque le développement pourra reprendre. Toutefois même dans la série résistante, des blastomères d'un même germe se révèlent plus sensibles que d'autres. L'étude des embryons développés après la remise en eau courante, révèle assez souvent l'existence d'amas de grosses cellules enclavés dans une population de petits blastomères en pleine activité. Le noyau de ces grosses cellules paraît normal mais il ne se divise pas; le volume de ces blastomères montre indiscutablement qu'ils se sont divisés quelque temps après la remise en eau, puis se sont arrêtés. Nous trouvons là un processus, partiellement comparable à celui signalé sur les pontes sensibles mais ici il semblerait que l'activité des autres portions du germe ait préservé ces cellules altérées de la cytolyse.

Par leur présence ces masses inertes ont gêné la morphogenèse qui, dans les parties saines s'effectuait normalement. Dans un cas par exemple une telle masse, en position superficielle dans la région embryonnaire, n'a pas subi la différenciation cérébrale des cellules sous-jacentes. Progressivement elle s'enfonce comme un coin dans le cerveau qu'elle finit par scinder, sa masse devenant de plus en plus importante tout le tube médullaire finit par disparaître. En dessous d'elle, la corde est normalement différenciée.

Conclusion. — La différenciation bipolaire est sensible et, éventuellement, plus sensible que la mitose à l'action du KCN, limitée à 24 h (une durée plus longue provoque sur les stades prégastruléens, des effets irréversibles). Le traitement du germe, pendant sa phase de segmentation, est sans retentissement sur la gastrulation. Celle-ci se déroule normalement et la différenciation cellulaire n'est pas affectée. Les altérations de l'organogenèse, observables sur les embryons, sont d'origine purement mécanique et relèvent d'altérations intervenues pendant la prémorphogenèse. Il semblerait donc qu'aux stades précoces du développement les systèmes cyanosensibles révélés par nos précédentes expériences ne fonctionnent pas encore.

(1) Ch. Devillers, J. Colas et A. M. Cantacuzène, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1461.

PHYSIOLOGIE CARDIAQUE. — *Caractères biochimiques du cœur branchial de* Myxine glutinosa. Note de MM. **Boris Rybak** et **Pierre Boivinet**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

Les mécanismes de l'automatisme contractile du cœur branchial du Cyclostome adulte *M. glutinosa* posent des problèmes très particuliers par suite du caractère totalement aneural de ce cœur ([1]). La mise en évidence de la sensibilité du myocarde auriculaire de *M. glutinosa* à l'action du 2-désoxy-D-glucose ([2]) laissait entendre que le métabolisme énergétique de ce système auriculaire est exclusivement glucidique ([2]). Dès lors, à partir du glucose-6-phosphate, ce métabolisme glucidique peut suivre deux voies : le cycle Pasteur-Meyerhof, la dérivation phosphogluconique. Nous avons recherché l'existence d'une glucose-6-phosphate déshydrogénase selon la technique de Horecker et Kornberg ([3]), à partir de la fraction soluble provenant de broyats en tampon glycyl-glycine-NaOH (pH 7,5) de plusieurs oreillettes exsangues de *M. glutinosa* pêchées dans le Gullmarsfjord (Suède) : nous n'avons pu mettre en évidence jusqu'à présent d'activité glucose-6-phosphatedéshydrogénasique. Le myocarde auriculaire de *M. glutinosa* paraît donc avoir un comportement biochimique différent de celui du cœur de Porc ([4]) et il semble, en conséquence, que dans le présent cas la seule voie d'utilisation des sucres soit celle passant par le fructose-6-phosphate. Nous avons alors dosé le glycogène et l'acide lactique : les cœurs extirpés des animaux sont immédiatement plongés dans le liquide physiologique [eau de mer de fond à 32 g/l diluée aux 2/3 selon ([1])], puis ils sont ouverts, selon la technique décrite en ([2]), ce qui permet d'éliminer toute trace de sang — point important qui donne une justification sur le plan de l'analyse biochimique aux techniques d'ouverture des cœurs

Désignation.	Oreillette.	Ventricule.
Masses esssorées (mg)	6,85 ± 1,5	29,6 ± 0,81
Glycogène (μg/mg de matériel essoré)	5,06 ± 1	15,3 ± 1,7
Acide lactique (μg/mg de matériel essoré) :		
Série 1 :		
Sous la tension d'oxygène du liquide physiologique (à θ ≠ 20°C)	0,0942	0,266
Après ≠ 2 h de barbotage d'azote dans le liquide physiologique (à θ ≠ 20°C)	0,11	0,316
Série 2 :		
Sous la tension d'oxygène du liquide physiologique (à θ ≠ 20°C)	0,075	0,58
Après ≠ 40 mn de barbotage d'oxygène dans le liquide physiologique (à θ ≠ 20°C)	0,038	0,31

avec maintien de leur activité contractile ([5]). Le matériel est ensuite essoré entre des feuilles de papier filtre. Le dosage du glycogène s'effectue d'après la technique classique de Pflüger, s'achevant par une estimation du glucose d'hydrolyse selon la méthode de Folin et Wu; ce dosage peut être conduit sur un seul cœur si celui-ci provient d'un animal de grande taille ($\geqq$ 35 cm). L'acide lactique est dosé selon la technique de Barker et Summerson telle qu'elle est décrite par Le Page ([6]) (les plus grandes précautions doivent être prises pour éliminer les contaminations et notamment les traces d'acide lactique provenant de la perspiration manuelle).

Commentaires. — 1° On note l'existence d'une très faible glycolyse aérobie comme cela a déjà été relevé dans les cœurs de Grenouille, de Tortue, etc. ([7]).

2° La richesse relative du ventricule en glycogène est remarquable et va dans le sens des résultats de Davies et Francis ([8]) obtenus avec le cœur de Grenouille.

3° En ce qui concerne l'acide lactique, d'une série de dosages à une autre les valeurs ne sont pas identiques, ce qui doit être attribué sans doute à la variabilité du matériel biologique, mais elles évoluent dans le sens prévisible.

Par ailleurs les dosages du phosphore-total dans chacune des deux entités cardiaques donnent une valeur de 2,14 μg P total/mg (poids essoré de matériel frais) $\pm$ 0,02 pour l'oreillette et une valeur de 2,17 μg P total/mg (poids essoré de matériel frais) $\pm$ 0,09 pour le ventricule, valeurs qui peuvent être considérées comme égales.

Si l'on examine alors les consommations apparentes d'oxygène auriculaire et ventriculaire dans l'appareil de Warburg, on trouve que l'oreillette consomme 0,488 μl O_2/h/μg P total $\pm$ 0,055 tandis que le ventricule ne consomme que 0,277 μl O_2/h/μg P total $\pm$ 0,039. L'oreillette consomme donc près de 1,75 fois plus d'oxygène que le ventricule, ce qui peut être attribué :

1° au fait que l'automatisme contractile est évident dans l'oreillette alors que dans le ventricule de *M. glutinosa* l'existence d'un automatisme contractile est pour le moins contingente;

2° à ce que l'effet Pasteur prédominerait dans l'oreillette tandis que l'effet Meyerhof prédominerait dans le ventricule [*cf.* inhibition de la respiration par la glycolyse en ([9])];

3° à l'épaisseur relativement grande de la masse ventriculaire qui provoquerait un régime hypoxybiotique dans les conditions expérimentales considérées et ceci, quoiqu'il s'agisse d'entités ouvertes où la diffusion des gaz est facilitée; dès lors les valeurs de consommation d'oxygène du ventricule sont soit des valeurs par défaut, soit des valeurs réelles. En attendant que ce point soit élucidé remarquons que, comme il en va avec le cœur de Grenouille ([5]), le bleu de méthylène à 0,01 % est rapide-

ment décoloré à l'air dans la masse ventriculaire d'un cœur ouvert de *M. glutinosa* tandis que la réduction ne se fait pas visiblement dans l'oreillette adjacente.

Ces valeurs de la consommation d'oxygène sont celles obtenues *dans la première heure* de mesure (après 20 mn d'homogénéisation thermique); elles ont été calculées par ailleurs en appliquant le coefficient 2,2 pour déterminer la densité du phosphore total à partir des valeurs gravimétriques des entités auriculaires et ventriculaires considérées; nous avons en effet remarqué qu'après plus de 1 h et demie d'agitation à l'air dans l'appareil de Warburg la consommation d'oxygène décroît rapidement tandis que l'oreillette comme le ventricule perd des composés phosphatés sous forme minérale et organique (libérable par hydrolyse acide) dans le liquide physiologique environnant (sans d'ailleurs que les contractions auriculaires notamment aient cessé). Cette lyse phosphorée apparaît aussi après stabulation des cœurs au sein de la solution physiologique non agitée mais elle s'avère moins forte qu'en solution agitée; par contre, après 1 h de barbotage d'azote (les cœurs s'arrêtent après 5 mn) la quantité de composés phosphatés libérés paraît aussi importante qu'après agitation à l'air.

Si le rendement du cycle Pasteur-Meyerhof s'affirme meilleur dans l'oreillette que dans le ventricule du cœur central de *Myxine glutinosa* on peut concevoir que l'automatisme contractile y soit favorisé, mais la question reste de toute façon ouverte de savoir si ce seul rendement peut être envisagé comme la cause de cet automatisme.

(1) K. B. AUGUSTINSON, R. FÄNGE, A. JOHNELS et E. ÖSTLUND, *J. Physiol.*, London, 131, n° 2, 1955, p. 257.
(2) B. RYBAK, *J. Physiol.*, 51, n° 4, 1959, p. 631.
(3) B. L. HORECKER et A. KORNBERG, in *Methods in Enzymology* (éd. par S. P. Colowick et N. O. Kaplan), III, Acad. Press, New York, 1957, p. 879.
(4) R. L. JOLLEY, V. H. CHELDELIN et R. W. NEWBURGH, *Bioch. and Biophys. Acta*, 33, 1959, p. 64.
(5) B. RYBAK, *A medicina contemporanea*, 76, n° 7, 1958, p. 295.
(6) G. A. LE PAGE, in *Manometrics Techniques* de W. W. UMBREIT et coll., 1re éd., 1948, Burgess Publ. Co.
(7) A. J. CLARK, M. G. EGGLETON, P. EGGLETON, R. GADDIE et C. P. STEWART, *The metabolism of the frog's heart*, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1938, p. 48.
(8) F. DAVIES et B. FRANCIS, *J. Physiol.*, London, 100, 1941, p. 329.
(9) B. CHANCE, in : *Enzymes : Units of biological structure and function*, Henry Ford Hospital Symp., Acad. Press. New York, 1956, p. 447.

(*Kristinebergs Zoologiska Station, Fiskebäckskill, Suède.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Obtention d'hypophyso-stimuline à effet corticotrope dépourvue de vasopressine par distribution à contre-courant.* Note de Mlle **Claude Gros** et M. **Michel Privat de Garilhe** [1], présentée par M. Robert Courrier.

La distribution à contre-courant appliquée à un extrait post-hypophysaire de porc contenant encore à titre de contamination 0,15 unité de vasopressine par milligramme, nous a permis d'obtenir une fraction peptidique ayant une activité d'hypophysostimuline à effet corticotrope importante, entièrement dépourvue de vasopressine.

Dans une précédente publication [2] nous avons montré qu'on peut dissocier l'activité d'hypophyso-stimuline à effet corticotrope ou « corticotropin releasing factor » (CRF) de l'activité vasopressique des extraits de poudre de lobes postérieurs d'hypophyse de porc par chromatographie de ces extraits sur colonne d'Amberlite IRC 50 XE-64. Cependant les fractions riches en CRF obtenues étaient encore contaminées par des quantités non négligeables de vasopressine. Le but de la présente Note est de démontrer que des fractions posthypophysaires riches en CRF mais contenant un peu de vasopressine peuvent être complètement débarrassées de cette dernière par distribution à contre-courant selon la méthode classique de Craig [3].

Matériel et techniques. — L'activité vasopressique a été déterminée sur le Rat anesthésié par la méthode de Landgrebe et Macaulay [4].

L'activité CRF a été déterminée selon la technique *in vitro* de Saffran et Schally [5], [6], en soumettant tous les résultats expérimentaux à l'analyse statistique définie dans l'Ouvrage de Bliss [7]. Tous les étalonnages d'activité sont faits comme au cours de notre précédent travail [2] par comparaison avec la poudre CRF_{31} d'Organon. Nous rappelons que cette poudre contient en plus du CRF, 25 milliunités d'ACTH (hormone corticotrope) et 5,6 unités de vasopressine par milligramme.

La purification de l'activité CRF a été réalisée selon les étapes suivantes : 100 g de poudre de lobes postérieurs d'hypophyse de porc sont extraits par l'acide acétique à 0,5 % contenant de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) dans la proportion de 10^{-3} M. L'extrait, d'un volume de 800 ml est concentré par lyophilisation jusqu'à un volume de 120 ml, puis additionné de quantités progressives d'acétone. Lorsque la concentration en acétone a atteint 40 % on obtient un précipité A qu'on élimine par centrifugation; à 60 % d'acétone on obtient à précipité B et à 80 % un précipité C et un surnageant final D. La répartition des activités vasopressique et CRF dans les fractions A, B, C, D est figurée dans le tableau I. Pour les stades ultérieurs de la purification nous avons choisi la fraction D

qui ne contient plus que 0,15 unité de vasopressine par milligramme et cependant possède une activité raisonnable en CRF.

TABLEAU I.

Fractionnement acétonique d'un extrait posthypophysaire de porc.

Fraction.	Poids sec (mg).	Vasopressine UI/mg.	Vasopressine UI totales.	Activité CRF par rapport à CRF 91.	Activité CRF limites de confiance.	Activité CRF λ.
A. Précipité 40 %	1 620	5	8 100	1,1	0,8-1,8	0,10
B. » 60 %	4 953	7	32 670	1,0	0,7-1,6	0,12
C. » 80 %	3 562	0,3	1 070	0,6	0,4-0,8	0,085
D. Surnageant 80 %	3 770	0,15	565	0,95	0,7-1,2	0,080

Pour la distribution à contre-courant, on utilise le système *n*-butanol-eau distillée contenant de l'acide *p*-toluène sulfonique à la concentration de 10^{-1} M et EDTA à la concentration de 10^{-3} M. Ce système est comparable à celui utilisé par du Vigneaud et col. ([8]) pour la purification de la vasopressine : une prise de 0,5 à 1 g de la fraction D est dissoute dans 10 ml de la phase aqueuse. Cette solution sert de point de départ à la distribution; on effectue 25 transferts à une température constante de 18 ± 1°. Au bout de ce temps, le contenu de chaque tube est recueilli séparément puis évaporé sous vide pour chasser le butanol. On se débarrasse de l'acide *p*-toluène sulfonique par passage de chacune des 26 fractions obtenues sur une colonne de 4 ml de la résine Amberlite IRA 400 ([9]). On utilise une colonne nouvelle pour chaque fraction. Chaque fraction subit ensuite la série des opérations suivantes : lyophilisation, détermination du poids sec, réaction de Folin-Lowry ([10]), dosage de vasopressine et dosage de CRF. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

Résultats et conclusions. — Les résultats exprimés dans les tableaux I et II montrent qu'on peut obtenir des fractions relativement riches en CRF et totalement dépourvues de vasopressine, en accord avec les expériences de Saffran et col. ([11]) : ces auteurs avaient en effet obtenu par une série de chromatographies sur papier une fraction peptidique ayant une forte activité CRF, distincte de l'ocytocine et de la vasopressine. Les fractions 4 à 10 du tableau II correspondant à la vasopressine, renferment une certaine activité CRF. Les fractions 20 à 25 de ce même tableau représentent les peptides possédant l'activité CRF maximale; ces fractions ne renferment plus de vasopressine cependant, elles ne sont pas du CRF pur : par électrophorèse sur papier, on se rend compte qu'elles contiennent encore trois ou quatre peptides différents. Par électrophorèse sur colonne de cellulose selon la méthode de Porath et col. ([12]) des fractions 20 à 25 réunies il a été possible d'obtenir un peptide apparemment homogène dont 1 μg est aussi actif que 4 μg de CRF_{91}; ce peptide fournit une tache unique par électrophorèse sur papier. Les résultats de ces électrophorèses, effectuées en

collaboration avec le Docteur Porath (Uppsala) seront publiés en détail ultérieurement.

TABLEAU II.

Distribution à contre-courant d'un extrait posthypophysaire de porc (Expérience 37).

Tube n°	Poids sec (mg).	Réaction de Folin A_{600}.	Vasopressine		Activité CRF		
			UI/mg.	UI totales.	par rapport à CRF 91.	limites de confiance.	λ.
0.....	49,5	105	<0,2	–	–	–	–
1.....	111,1	170	–	–	–	–	–
2.....	123,2	215	<0,2	–	–	–	–
3.....	127,1	200	–	–	–	–	–
4.....	111,8	220	0,2	22,3	–	–	–
5.....	101,0	315	–	–	0,75	0,58-0,92	0,11
6.....	61,9	400	1,0	61,9	0,94	0,50-1,73	0,17
7.....	49,7	560	8,0	397,6	0,86	0,49-1,40	0,16
8.....	24,2	465	1,0	24,2	0,83	0,23-1,49	0,16
9.....	17,7	310	–	–	–	–	–
10.....	17,0	215	0,2	3,4	–	–	–
11.....	11,0	180	–	–	–	–	–
12.....	9,5	160	<0,2	–	–	–	–
13.....	9,3	180	–	–	–	–	–
14.....	8,5	165	0	–	–	–	–
15.....	9,4	150	–	–	–	–	–
16.....	8,8	140	0	–	–	–	–
17.....	8,3	130	–	–	–	–	–
18.....	8,6	165	0	–	–	–	–
19.....	6,8	145	–	–	0,57	0,34-0,96	0,14
20.....	8,1	155	0	–	1,13	0,77-1,72	0,12
21.....	13,4	235	–	–	1,35	0,85-2,81	0,17
22.....	10,7	225	0	–	1,42	0,85-2,74	0,16
23.....	7,3	265	–	–	1,42	0,85-2,95	0,18
24.....	6,4	240	0	–	1,24	0,92-1,71	0,09
25.....	8,5	55	–	–	0,70	0,38-1,14	0,15

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Yveline Lozac'h.

(2) M. PRIVAT DE GARILHE, CL. GROS, J. CHAUVET, C. FROMAGEOT, C. MIALHE-VOLOSS et J. BENOIT, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 603.

(3) P. VON TAVEL et R. SIGNER, *Adv. Prot. Chem.*, 11, 1956, p. 237.

(4) F. W. LANDGREBE et M. H. F. MACAULAY, *Proc. Roy. Soc.*, Edinburgh, sect. B, 62, 1946, p. 202.

(5) M. SAFFRAN et A. V. SCHALLY, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 523.

(6) M. SAFFRAN et A. V. SCHALLY, *Canad. J. Biochem. Physiol.*, 33, 1955, p. 408.

(7) C. I. BLISS, *The Statistics of Bioassay*, Acad. Press, New York, 1952.

(8) R. A. TURNER, J. G. PIERCE et V. DU VIGNEAUD, *J. Biol. Chem.*, 191, 1951, p. 21.

(9) La résine est lavée avec HCl 2N, NaOH 2N, rincée à l'eau distillée, puis lavée avec de l'acide acétique M et de l'eau distillée jusqu'à pH 3,5.

(10) O. H. LOWRY, N. J. ROSEBROUGH, A. L. FARR et R. J. RANDALL, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.

(11) A. V. SCHALLY, M. SAFFRAN et B. ZIMMERMANN, *Biochem. J.*, 70, 1958, p. 97.

(12) J. PORATH, E. B. LINDNER et S. JERSTEDT, *Nature*, 182, 1958, p. 794.

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la nécessité de l'oligoélément zinc pour la synthèse du tryptophane, chez l'*Aspergillus niger *et son remplacement possible par le cadmium.* Note de MM. **Didier Bertrand** et **André de Wolf**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Chez l'*Aspergillus Niger* qui ne semble pas posséder de tryptophane-synthétase, la synthèse du tryptophane nécessite la présence de zinc. Le cadmium peut remplacer cet oligoélément dans cette fonction.

Ayant eu l'occasion de montrer que le zinc intervenait dans le métabolisme de l'*Aspergillus niger*, soit d'une façon directe comme coenzyme, soit indirectement comme indispensable à la synthèse d'autres enzymes des chaînes de dégradation des oses (1), nous nous sommes demandé s'il n'intervenait pas aussi dans la synthèse des protéines comme nécessaire à la synthèse de divers aminoacides. L'étude par chromatographie de partage sur papier, suivant F. Turba (2), des aminoacides d'hydrolysats de protéines d'*Aspergillus niger* faite comparativement à partir de thalles normaux et de thalles cultivés sur milieu carencé en zinc, nous a confirmés dans cette hypothèse.

Nous rapporterons ici les résultats de l'étude faite pour le tryptophane. En 1951, A. Nason, N. O. Kaplan et P. Colowick ont montré que pour un champignon inférieur : *Neurospora crassa*, l'activité d'une enzyme réalisant la synthèse du trytophane à partir d'indole et de sérine était complètement supprimée dans des extraits de ce champignon carencé en zinc (3). Étant donné ces expériences, il semblait *a priori* qu'il put en être de même pour l'*Aspergillus niger*. Mais un même système enzymatique peut présenter des structures très différentes suivant son origine, ainsi que nous l'avons démontré par exemple pour l'aldolase (4). Il était donc nécessaire de prouver que les résultats de Nason et coll. étaient directement applicables à l'*Aspergillus niger*. Or, ayant suivi leur technique d'extraction, ou celle de C. Yanofsky (5) en effectuant l'éclatement cellulaire, soit par congélation à — 15° et réchauffement à + 4°, soit par les ultrasons, il n'a pas été possible de mettre en évidence la moindre activité tryptophane-synthétase [mesuré suivant Yanofsky (5)]. Des essais d'extraction et de mesure aux pH suivants 4,2, 5,0, 5,5, 6,0, 6,4 et 7,3 au lieu de 7,8 n'ont également rien donné. Ces résultats négatifs ne sont pas dus à la présence d'une tryptophanase trop active (enzyme réalisant l'hydrolyse du tryptophane en indole et en sérine), car sa recherche dans nos extraits, effectuée suivant la technique de Gunsalus et coll. (6) s'est également révélée négative.

Ils ne sont pas non plus dus à la présence dans nos extraits d'un système pouvant détruire rapidement la tryptophane-synthétase, car non seulement le fait d'opérer très vite (moins de 1 h) ne change rien alors que les extraits de *Neurospora* et d'*Aerobacter* sont très stables, mais surtout le mélange

d'un extrait d'*Aspergillus niger* à celui obtenu à partir d'*Aerobacter* [7] suivant la même technique, et très actif, ne modifie absolument pas l'activité de ce dernier, même après 48 h de mélange. Des résultats similaires ont été obtenus avec des extraits faits à partir de thalles d'âges différents. Donc si l'*Aspergillus niger* renferme une tryptophane-synthétase, l'activité de celle-ci ne peut être que très faible, inférieure au 1/100e de la souche de *Neurospora crassa* Em. 5297 *a*.

TABLEAU I.

Zn/l de culture.	Age culture (j).	Tryptophane (en µg) par culture.	g de thalle sec.	mg de protéine.
250 µg	2	206	1 130	10,8
	4 (*)	725	1 900	20,4
10 µg	2	12	345	3,37
	4 (*)	22,5	1 180	5,72

(*) 4 jours représentent la fin de culture pour les témoins et le début de la lyse pour les thalles carencés.

TABLEAU II.

Zn/l de culture.	Age culture (j).	Protéine (%) de thalle sec.	Tryptophane (en µg) par culture.	g de thalle sec.	mg de protéine.
Normal, 250 µg	2	11,2	155	642	10,9
	4	10,9	406	990	9,0
Témoin, 25 µg	2	11,5	7,3	228	4,8
	4	9,2	29	515	5,6
Avec Cd, 25 µg Zn + 450 µg Cd (*)	2	20,4	31	550	6,55
	4	22,0	287	2 110	9,63

(*) Renfermant moins de 10^{-5} de zinc.

Nous avons alors dosé comparativement le tryptophane dans les protéines extraites de thalles cultivés sur milieu synthétique complet ou sur le même milieu privé de zinc. La technique de culture, dans des fioles de silice, est celle déjà antérieurement suivie [1], mais n'ayant plus les mêmes sels purifiés, le milieu a été privé de zinc par extraction à la dithizone, ce qui en laisse environ 10 µg [10]. Les protéines ont été extraites suivant Roberts et coll. [8] et le tryptophane dosé suivant Undenfield et Petersen [9] après hydrolyse barytique, technique qui s'est révélée de beaucoup la meilleure. Pour éviter les erreurs systématiques possibles, des quantités identiques de protéines isolées (dosées ensuite d'après le taux d'azote fait au Kjeldahl) sont traitées en même temps. Les résultats sont éloquents (*voir* exemple tableau I) quelle que soit la façon de les exprimer ils démontrent, en outre, le fait assez remarquable que les protéines totales du thalle de l'*Aspergillus niger* n'ont pas un taux constant en tryptophane, ce qui laisserait supposer que dans le thalle cultivé sur milieu carencé en zinc, certaines protéines ne sont pas synthétisées, ou ne le sont qu'en proportion plus faible que dans les thalles cultivés sur milieu renfermant du zinc.

Ayant antérieurement démontré que le cadmium pouvait partiellement remplacer le zinc ([10]) et ayant constaté que dans ces conditions les thalles sont plus riches en protéines que ceux cultivés sur milieu avec zinc, nous nous sommes demandé si le cadmium n'intervenait pas en remplaçant le zinc non dans ses fonctions relatives à la chaîne des oses mais dans celles nécessaires à la synthèse des aminoacides et plus spécialement ici du tryptophane. Mais cette fois pour effectuer la comparaison, il a fallu mettre 25 μg de zinc par litre dans le milieu, sinon le cadmium n'a aucun effet ([10]). Les résultats se passent aussi de commentaires, ceux du tableau II ont été effectués à partir de spores âgées de façon à montrer que ce facteur était sans influence sur le sens des résultats.

Conclusions. — Le zinc est indispensable à la synthèse du tryptophane chez l'*Aspergillus niger*, mais peut être remplacé dans cette fonction par le cadmium.

([1]) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1179; 246, 1953, p. 2541; 247, 1958, p. 888.
([2]) *Chromatographische Methoden in der Protein Chemie*, Springer, Berlin, 1954, p. 175.
([3]) *J. Biol. chem.*, 188, 1951, p. 397.
([4]) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2213.
([5]) *In* Colowick et Kaplan, *Methods in enzymology*, New-York, II, 1955, p. 233.
([6]) *Ibid.*, p. 238.
([7]) *Aerobacter ærogenes*, Souche L 316 (G. Cohen).
([8]) R. B. Roberts, D. H. Abelson, R. B. Cowie, E. T. Bolton et R. J. Britten, *Sudies of biosynthesis in* E. Coli, Carnegie Inst., Washington, 607, 1955.
([9]) Colowick et Kaplan, *ibid.*, III, p. 613.
([10]) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1626.

(*Laboratoire de Chimie Biologique, Institut Pasteur.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Incorporation des acides aminés et synthèse de la β-galactosidase par les fractions enzymatiques de* Escherichia coli. Note de MM. **Bention Nisman** et **Hiroshi Fukuhara**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons montré que la digitonine lyse les protoplastes et les membranes cytoplasmiques de *E. coli* (K 12, 3300) et de *B. megaterium* (1), (2), (3). Cela nous a permis d'isoler par centrifugation différentielle deux fractions particulées de constituants de la cellule bactérienne : un sédiment recueilli à 30 000 g (P 30 kg) et un sédiment recueilli à 105 000 g (P 105 kg). P 30 kg isolé par la méthode I (2) (lyse en milieu saccharose hypertonique) est caractérisé par sa haute teneur en acide désoxyribonucléique (DNA) (85 % de DNA total de la cellule). Cette fraction contient 50 % de protéine et 37 % de l'acide ribonucléique (RNA) de la cellule. P 30 kg incorpore les acides aminés sans les activer par le mécanisme proposé par Hoagland (5) :

(1) ATP + L-acide aminé ⇌ Adényl-L-acide aminé + pyrophosphate,

(2) Adényl-L-acide aminé + RNA soluble → RNA soluble-L-acide aminé + AMP.

L'absence d'activation des acides aminés semble indiquer qu'il s'agirait d'un cas analogue à celui exposé par Beljanski et Ochoa pour *Alcaligenes fæcalis* (5).

Dans la présente Note nous montrerons que les deux fractions mentionnées plus haut sont non seulement capable d'incorporer les acides aminés mais encore peuvent synthétiser des protéines spécifiques telle que la β-galactosidase.

La figure 1 montre que la fraction P 30 kg incorpore la méthionine radioactive sous deux formes [l'activation de la méthionine est absolument nulle (2)] :

a. incorporation extractible à l'acide trichloracétique chaud, hydroxylamine (1 M) et alcali;

b. incorporation non extractible aux agents énumérés plus haut. Les deux types d'incorporations sont stimulés par l'ATP, les nucléosides triphosphates, les ions Mn^{++} et Mg^{++}, tous les acides aminés (6) et par certaines fractions d'acides nucléiques représentées sur les figures indiquées. L'acide ribonucléique soluble, ainsi que les acides nucléiques de la fraction P 30 kg et la fraction P 105 kg (extraits par le phénol) stimulent tous considérablement les deux types d'incorporations. La fraction P 105 kg (RNA/protéine 0,8; DNA/protéine 0,015) catalyse très faiblement l'échange entre l'ATP et pyrophosphate en présence des acides aminés (2) mais a une activité spécifique d'incorporation légèrement inférieure à celle

de P 30 kg. La figure 1 montre aussi l'incorporation de la méthionine par la fraction P 105 kg. L'activité d'incorporation des acides aminés est aussi stimulée par les acides nucléiques et par d'autres facteurs qui seront

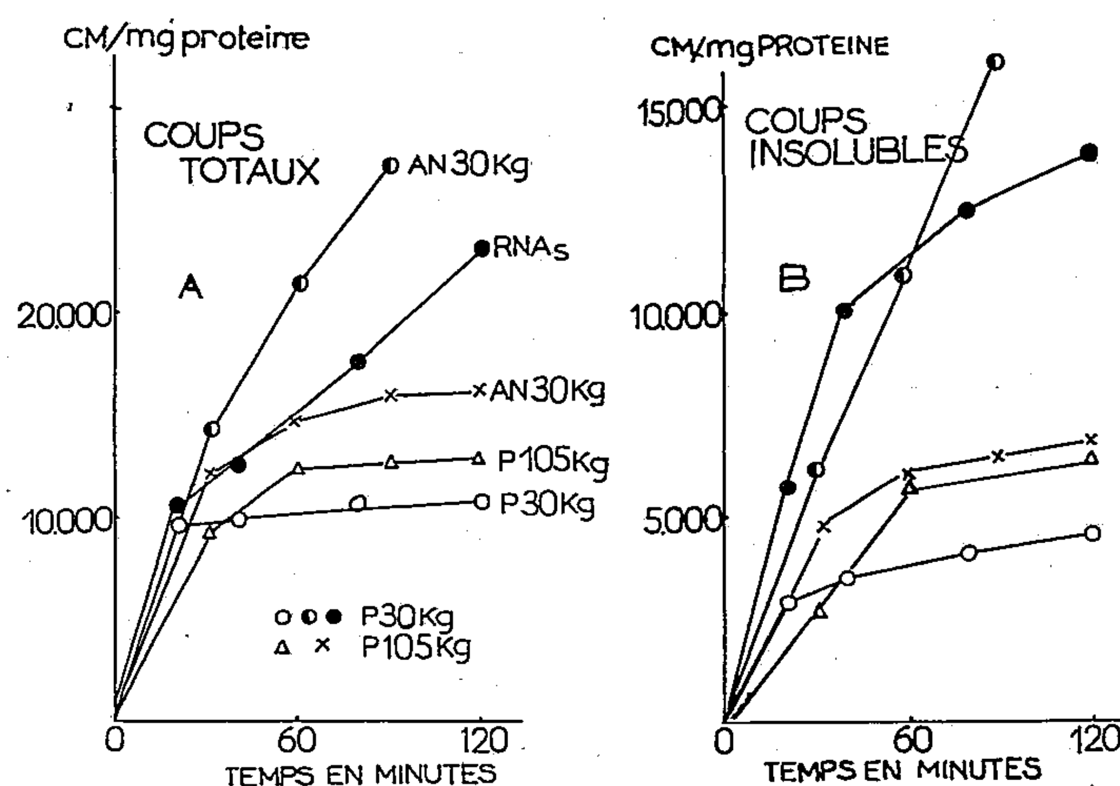


Fig. 1.

détaillés ailleurs ([6]). Étant donné que ces deux fractions incorporent très activement les acides aminés, nous nous sommes proposés de vérifier si ce phénomène d'incorporation pourrait aboutir à la synthèse de protéines spécifiques. A cette fin nous avons choisi la β-galactosidase en raison de

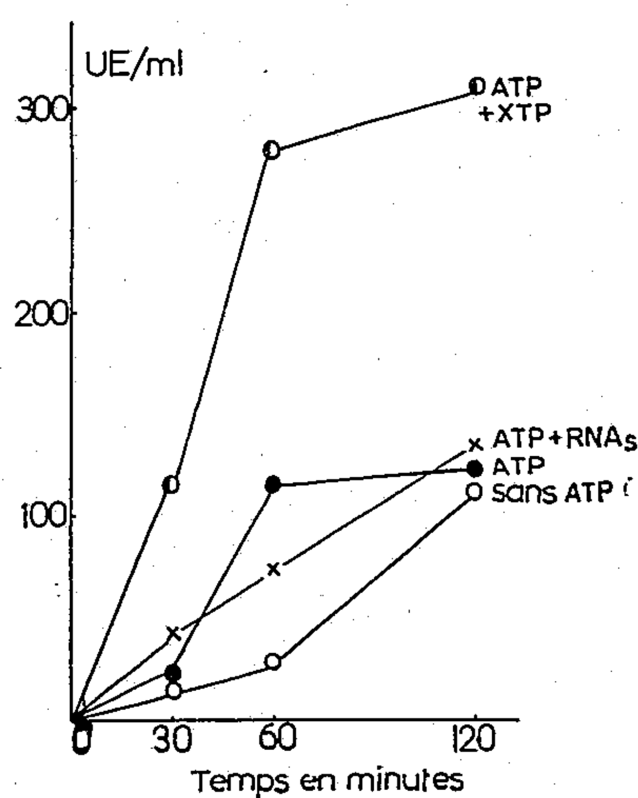


Fig. 2.

ses propriétés bien étudiées, de sa stabilité et de la facilité du dosage de son activité. Les deux fractions synthétisent la β-galactosidase si on leur fournit les constituants essentiels pour l'incorporation des acides aminés. Le tableau I montre la synthèse de la β-galactosidase par P 30 kg. On voit que celle-ci s'arrête au bout de 30 mn si l'ATP ou les nucléotides

sont absents du système. Les acides nucléiques extraits à partir du sédiment 30 kg ont un pouvoir stimulateur sur cette synthèse. P 105 kg possède également la possibilité de synthétiser la β-galactosidase. La figure 3 montre que cette synthèse est fortement stimulée par l'addition de l'ATP et les nucléosides triphosphates. Les deux fractions utilisées simultanément n'exercent pas de stimulation réciproque considérable, ce qui semble indiquer l'identité de deux systèmes formateurs d'enzymes.

Synthèse de la β-galactosidase par des fractions P 30 kg *et* P 105 kg.

Temps d'incubation (mn)	30.	60.	90.
P 30 kg seul	430	454	477
+ ATP	416	571	726
+ XTP	360	557	689
+ ATP + XTP	510	618	957
+ XDP	443	571	759
+ ATP + XDP	442	524	-
+ ATP + NA de P 30 kg	454	571	984
P 105 kg + ATP	300	300	300
+ ATP + NA de P 30 kg	301	314	414
P 30 kg + P 105 kg + ATP	860	930	1284
+ ATP + NA de P 30 kg	814	920	1401

Les nombres représentent les unités d'activité β-galactosidasique par millilitre d'incubat. L'activité d'enzyme au temps 0 a été déduite (P 30 kg = 933, P 105 kg = 1073).

Le système d'incubation contient dans 1 ml : tampon trihydroxyméthylaminométhane pH 7,3. 100 μmoles; $MgSO_4$, 2 μmoles; $MnCl_2$, 4 μmoles; mélange de tous les acides aminés 0,14 ml; ATP (adénosine triphosphate), 2 μmoles; XTP (ribonucléoside triphosphates), 32 μg chaque nucléotide; XDP (ribonucléoside diphosphates), 32 μg chaque nucléotide; enzyme P 30 kg, 380 μg protéine, enzyme P 105 kg, 500 μg protéine, AN de P 30 kg (fraction d'acides nucléiques), 200 μg RNA et 80 μg DNA. Incubation à 30° C. Les conditions pour la figure 2 sont identiques, enzyme 900 μg protéine. Dans la figure 1, enzyme 310 μg protéine, RNA soluble 50 μg, 400 μmoles 35-S méthionine radioactive contenant 2 μC.

La β-galactosidase a été dosée colorimétriquement par la méthode de M. J. Monod.

(1) B. Nisman et M. L. Hirsch, *Ann. Inst. Pasteur*, 95, 1958, p. 615.
(2) B. Nisman et H. Fukuhara, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1725.
(3) J. T. Wachsman, H. Fukuhara et B. Nisman, *Biochem. Biophys. Acta* (sous presse).
(4) M. B. Hoagland et P. Zamecnick, *Fed. Proc.*, 16, 1957, p. 197.
(5) M. Beljanski et S. Ochoa, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 44, 1958, p. 494.
(6) H. Fukuhara et B. Nisman, Manuscrit en préparation.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Glucose déshydrogénase de* Bacillus Megatherium. Note de M. **Raymond Gavard** et Mlle **Colette Combre**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

D'un extrait *Bacillus Megatherium*, une glucose déshydrogénase a été isolée et partiellement purifiée.

On doit à Harrison [1] d'avoir découvert dans le foie des Mammifères la glucose déshydrogénase. Elle a été partiellement purifiée par lui [2] et d'autres chercheurs [2], [3], [4], [5], [6], [7]. C'est une enzyme à diphosphopyridine nucléotide (DPN) [8]. Mais certains auteurs ont montré que le triphosphopyridine nucléotide (TPN) peut remplacer le DPN [5], [9], [10], [11].

Au cours de l'étude du métabolisme de *Bacillus Megatherium*, nous avons découvert une glucose déshydrogénase dont nous décrivons dans cette Note les propriétés.

1. *Préparation et purification.* — Nous avons utilisé comme unité d'enzyme, celle définie par Strecker [5] dans les conditions suivantes : tampon phosphate 200 μM pH 7,0, DPN 0,15 μM, glucose 200 μM, vol. 3 ml.

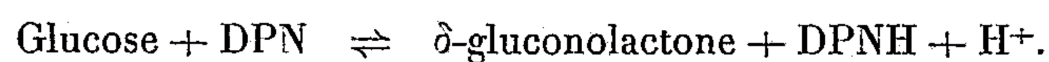
Bacillus Megatherium cultivé sur milieu minéral [12] est centrifugé après 16 h de cultures agitées à 30°, après lavage il est cassé au « Raythéon oscillator » pendant 20 mn à froid dans un tampon phosphate 0,1 M, pH 7,8. On obtient ainsi un extrait brut dont l'activité déshydrogénasique ne peut être décelée et mesurée qu'après élimination d'une DPNH oxydase. Dans le tableau I, nous décrivons les principales étapes de purification.

Tableau I.

	Volume (ml).	Protéines en mg		Activités.		
		par ml.	Total.	U/ml.	U/mg.	U total.
a. Extrait brut	1 540	1,3	2 000	–	–	–
b. Après traitement au sulfate de protamine et fractionnement avec SO_4Am_2	320	3,5	1 120	1 280	365	410 000
c. Après chauffage et dialyse	430	2,2	950	900	410	387 000
d. Premier fractionnement acide P. 50-80	17	8,3	140	15 400	1 850	260 000

Par un deuxième fractionnement acide, des activités plus élevées ont été obtenues, mais d'une manière non reproductible, ceci dépend surtout de la richesse en déshydrogénase au départ qui peut varier de 1 à 5. Dans ce qui suit, nous avons utilisé une enzyme titrant 3 500 U/mg.

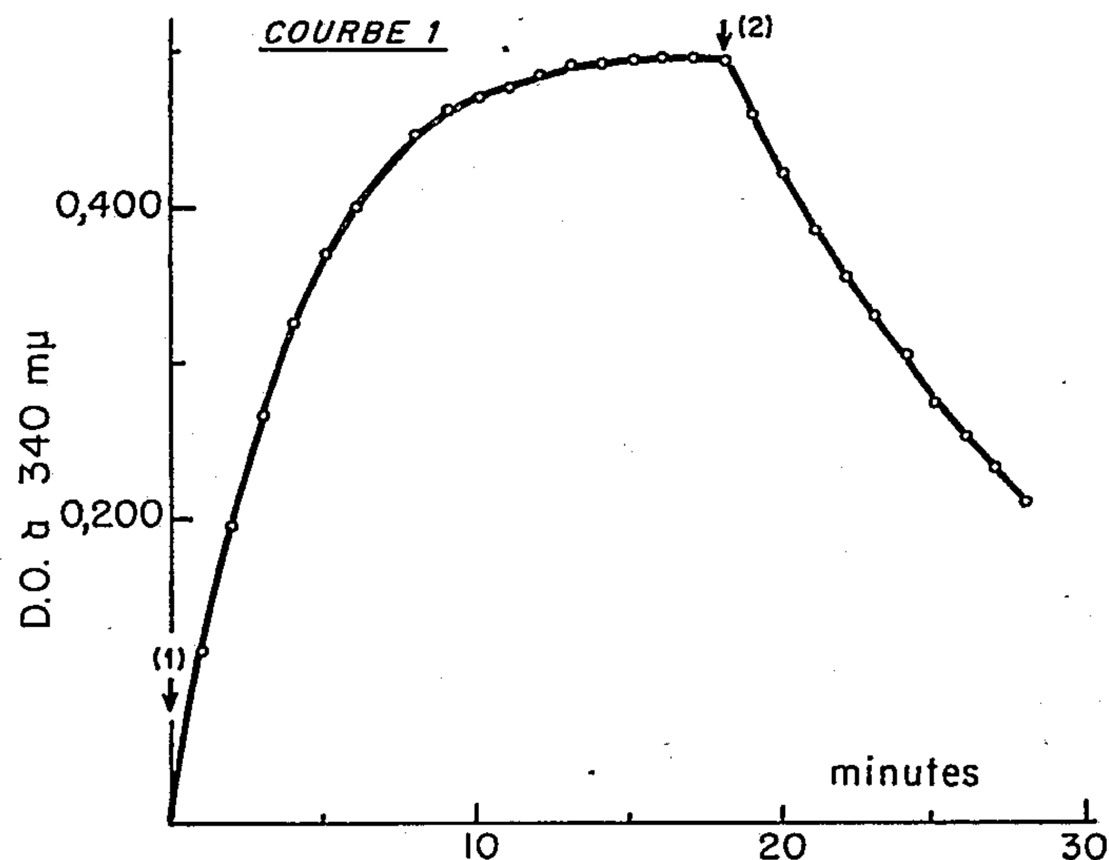
2. L'enzyme agit selon la réaction



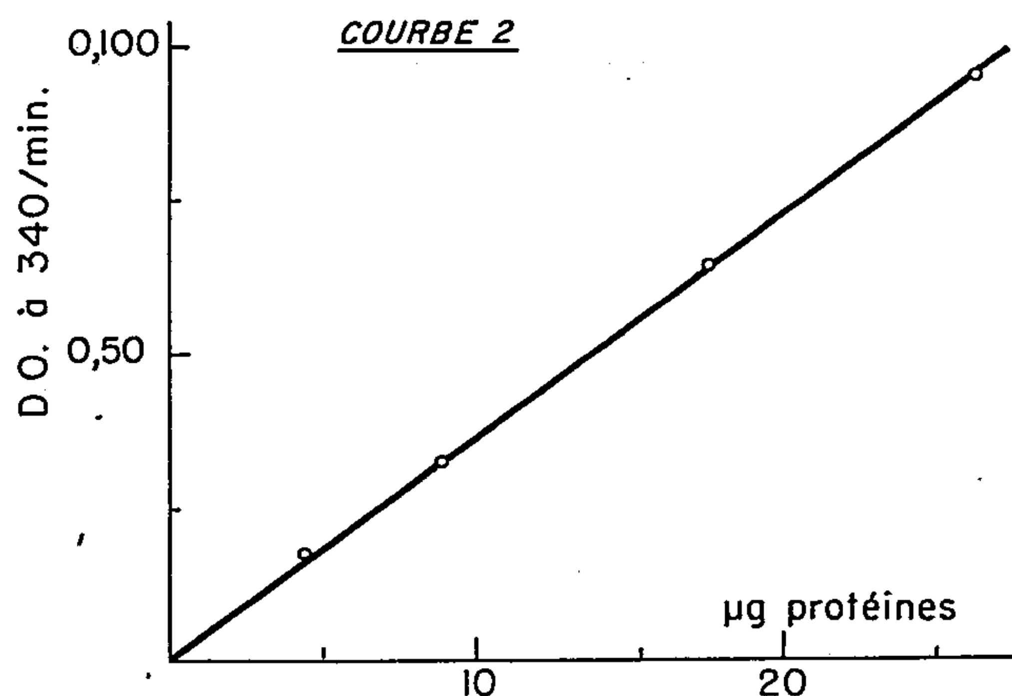
$$\text{Glucose} + \text{DPN} \rightleftharpoons \delta\text{-gluconolactone} + \text{DPNH} + H^+.$$

La courbe I montre la réduction du DPN suivie à 340 mμ au spectrophotomètre de Beckman et la réversibilité de l'équilibre par la δ-gluconolactone.

3. La réduction du DPNH est proportionnelle à la quantité d'enzyme pour de faibles concentrations de cette dernière (courbe II).



Courbe I : La cuve du spectrophotomètre de Beckman renferme : tampon phosphate 200 μM, pH 7,2 DPN 0,3 μM, enzyme 52 μg de protéines flèche 1 : 20 μM de glucose, flèche 2 : 300 μM de δ-gluconolactone, vol. 3 ml, lectures faites à 340 mμ.



Courbe II : La cuve du spectrophotomètre renferme : tampon phosphate 200 μM, pH 7,2 DPN 0,3 μM, glucose 400 μM.

4. *Cofacteurs.* — L'enzyme agit aussi bien sur le DPN que sur le TPN.

5. *Substrats.* — La déshydrogénase au stade *b*, *c*, *d* de purification n'agit que sur le glucose. Nous n'avons trouvé, contrairement à certains

auteurs, aucune activité ni sur le galactose [2], [6] ni sur le xylose [2], [5], [6], [7] ni sur l'arabinose [6]. La forme active du glucose est la forme β préparée selon Hudson [13]. La forme α n'agit qu'après mutarotation.

6. Le pH optimal d'activité est de 7,6 pour le DPN et de 7,3 pour le TPN.

7. Les constantes de dissociation du complexe enzyme-substrat ont été calculées selon la méthode de Lineweaver et Burk [14], elles sont de $0,7.10^{-4}$ M pour le DPN, $0,25.10^{-5}$ M pour le DPNH, $1,2.10^{-2}$ M pour le glucose, 1.10^{-2} M pour la δ-gluconolactone et $1,3.10^{-4}$ M pour le TPN.

L'enzyme est stable, elle se conserve à l'état congelé pendant plusieurs semaines. Elle ne supporte toutefois pas une dialyse prolongée, même en présence de réducteurs.

(1) D. C. Harrison, *Biochem. J. London*, 25, 1931, p. 1016.
(2) D. C. Harrison, *Biochem. J. London*, 26, 1932, p. 1295.
(3) W. W. Wainio, *J. Biol. Chem.*, 168, 1947, p. 569.
(4) E. Brunelli et W. W. Wainio, *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 75.
(5) H. J. Strecker et S. Korkes, *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 769.
(6) Norman-G. Brink, *Acta Chemica Scand.*, 7, 1953, p. 1081.
(7) Motoomi Nakamura, *J. Biochem.*, 41, 1954, p. 67.
(8) B. Anderson, *Z. Physiol. Chem.*, 225, 1934, p. 57.
(9) H. von Euler, E. Adler, F. Schlenk et G. Gunther, *Z. Physiol. Chem.*, 233, 1935, p. 120.
(10) N. B. Das, *Z. Physiol. Chem.*, 238, 1936, p. 269.
(11) T. H. Quibell, *Z. Physiol. Chem.*, 251, 1938, p. 102.
(12) N. Grelet, *Ann. Inst. Pasteur*, 72, 1946, p. 153.
(13) C. S. Hudson et J. K. Dale, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 322.
(14) H. Lineweaver et D. Burk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.

(*Service des Fermentations, Institut Pasteur.*)

PHARMACODYNAMIE. — *L'action hypoglycémiante du 2-amino-2 hydroxyméthyl-1.3 propane-diol.* Note de MM. **Gabriel G. Nahas** et **Jean-Claude Ligou**, présentée par M. Albert Policard.

L'administration intraveineuse de 2-amino-2 (hydroxyméthyl-1.3 propane-diol à la dose de 0,5 à 1 g par kilogramme de poids produit chez l'Homme et chez le Chien une hypoglycémie marquée (40 mg/l) alors que le pH artériel est maintenu normal. Au cours de ces expériences le taux des bicarbonates des lactates et du K^+ sanguin demeure inchangé et la consommation d'oxygène reste constante.

Le 2-amino-2 (hydroxyméthyl) 1.3-propane-diol ou trihydroxyméthyl-aminométhane ou THAM est une substance tampon efficace au cours de l'acidose hypercapnique [1] ou métabolique [2]. L'intérêt de son utilisation éventuelle dans le traitement du coma diabétique nous a fait étudier son action sur le métabolisme glucidique.

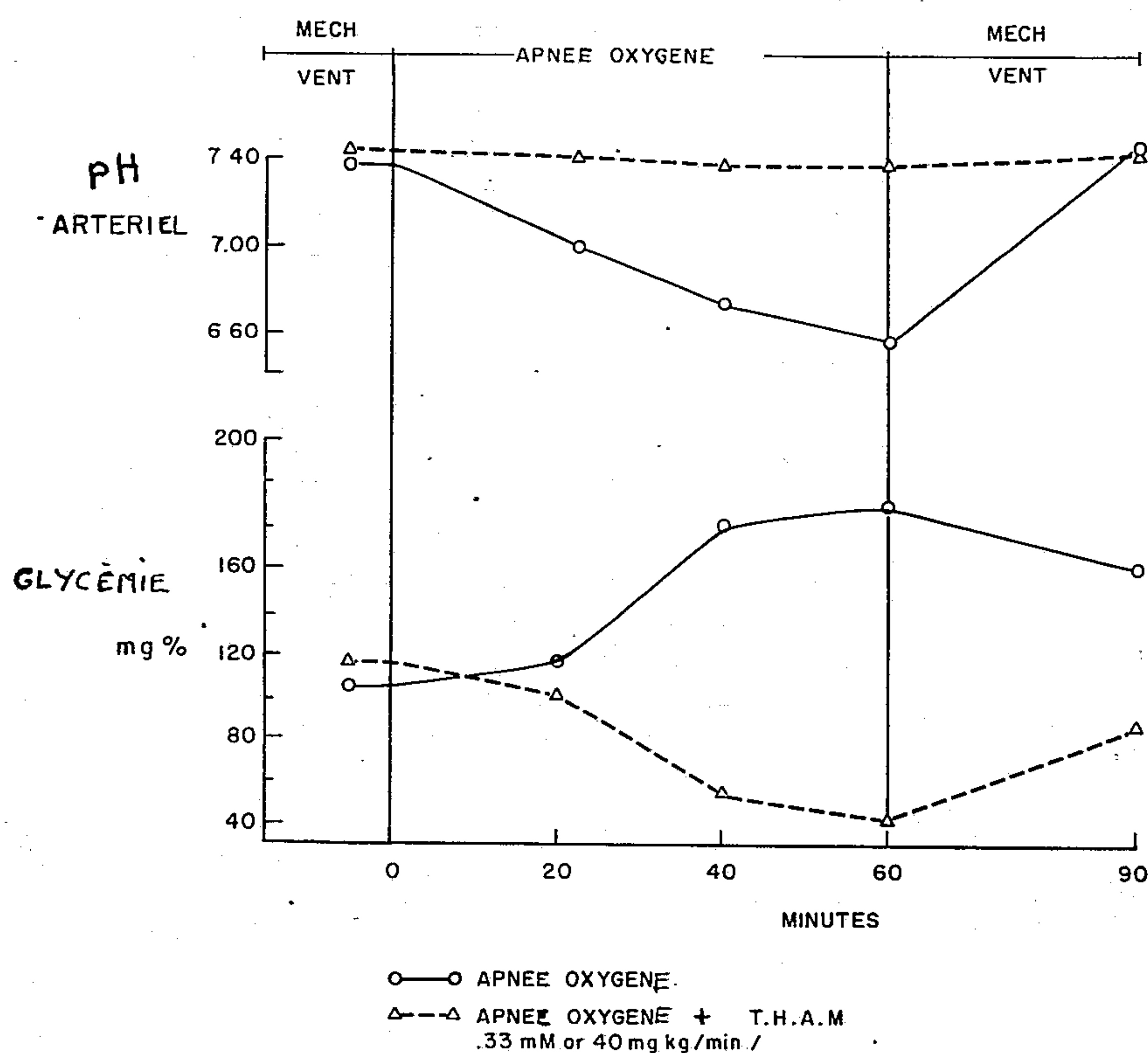
Chez le Chien, au cours de « l'apnée en milieu oxygène » dont les conditions ont été précédemment décrites [1], la $PaCO_2$ s'élève de 40 à 360 mm de mercure et le pH artériel s'abaisse de 7,41 à 6,50 après 1 h d'apnée (*fig.* 1). Durant cette même période on enregistre une hyperglycémie marquée : le taux du glucose veineux s'élevant de 102 à 120 mg/l après 20 mn, à 178 mg/l après 40 mn et à 185 mg/l après 60 mn d'apnée. Le taux du glucose artériel suit assez exactement les mêmes variations, la différence avec le taux artériel correspondant n'excédant pas 18 mg/l.

Cette hyperglycémie peut être expliquée par deux facteurs. En premier lieu, elle est due à une stimulation du système sympatho-surrénalien par l'acidose [3]. En second lieu, nous avons observé que dans ces conditions d'acidose les catécholamines libérées n'exercent pas complètement leur activité métabolique, et en particulier n'augmentent pas l'utilisation du glucose par les tissus, et de ce fait, dans de telles conditions, la consommation en oxygène demeure inchangée [4].

Dans les mêmes conditions « d'apnée en milieu oxygène » quatre chiens reçurent une perfusion de THAM à une concentration molaire de 0,33 et au rythme de 1 ml/kg/mn (*fig.* 1). Le pH était maintenu constant et la $PaCO_2$ s'élevait de 38 à 98 mm Hg. Le taux de la glycémie s'abaissait alors de 118 à 102 mg/l après 20 mn, à 50 mg/l après 40 mn et à 40 mg/l après 60 mn d'apnée. Toutefois, cette hypoglycémie s'accompagnait d'une augmentation importante des bicarbonates plasmatiques dont le taux s'élevait de 19,8 à 50,6 mM/l, et dont l'action hypoglycémiante a été évoquée par Goodman et Gilman [4]. Nous avons donc été amenés à faire une deuxième série d'expériences au cours desquelles les chiens étaient mécaniquement ventilés avec de l'oxygène pur à volume et rythme constants, et recevaient au cours d'une heure la même quantité de THAM que précédemment; mais dans ces expériences, la solution 0,33 molaire

de THAM était tamponnée à un pH de 7,40 par l'addition de 221 méquiv de HCl par litre.

Dans ces conditions le pH demeurait normal (entre 7,38 et 7,44) et le taux des bicarbonates sanguins n'était pas changé d'une façon significative (20 méquiv/l au départ, 18 méquiv/l en fin d'expérience). Le taux du glucose dans le sang veineux s'abaissait de 103 à 53 mg/l après 20 mn, à 45 mg/l après 40 mn et à 35 mg/l après 1 h de perfusion. Il était à 83 mg/l, 40 mn après la fin de l'expérience.



Ainsi l'action hypoglycémiante du THAM est bien établie. Ne se manifestant qu'à des doses importantes, supérieures à 400 mg/l, elle ne limite pas l'intérêt thérapeutique de cette drogue qui, au contraire, pourrait exercer dans l'acidose hyperglycémique du diabète ses effets les plus efficaces.

Cette action hypoglycémiante du THAM observée, chez l'Homme, à des doses également supérieures à 400 mg/kg ([6]), est absente chez le Rat à des doses analogues ([7]). Son mécanisme est obscur. Nous ne connaissons pas l'influence du THAM sur la sécrétion des hormones pancréatiques. La consommation d'oxygène demeure constante au cours de « l'apnée en milieu oxygène » tamponnée ([4]); le taux des lactates plasmatiques varie peu au cours de nos expériences et l'hypothèse d'une dégradation métabolique du glucose peut donc être éliminée. Il s'agit plus probablement

d'une mobilisation du glucose sanguin par le THAM, l'importance de l'hypoglycémie étant grossièrement proportionnelle à la concentration sanguine du THAM et le rétablissement rapide d'une glycémie normale, 1 h après la fin de l'expérience s'accompagnant d'une diurèse profuse et de l'élimination de 25 à 30 % de la substance tampon.

(1) G. G. NAHAS, *Science*, 729, 1959, p. 782.
(2) J. C. LIGOU et G. G. NAHAS, *Amer. J. Physiol.* (sous presse).
(3) G. G. NAHAS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 294.
(4) G. G. NAHAS et J. C. LIGOU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2132.
(5) L. S. GOODMAN et A. GILMAN, *The Pharmacological Basis of Therapeutics*, Mac Millan, 1955, p. 1033.
(6) R. TARAIL, T. E. BENNETT et G. G. NAHAS, *The Physiologist*, 2, n° 31, 1959, p. 114.
(7) S. J. ANDERSON, *Laboratoires Abbott*, North Chicago, Ill.

(*Université Columbia, New York*).

CANCÉROLOGIE. — *Une conception unitaire de l'étiologie virale et de l'étiologie mutagène du cancer.* Note (*) de M. **Roland de Ruyck**, présentée par M. Émile Roubaud.

La confrontation du mécanisme génétique des transformations chondroïde et cancéreuse provoquées par le virus choriotrope, et de la structure chimique d'une substance polyploïdisante, comme la colchicine, conduit à concevoir la carcinogenèse comme une polyploïdisation élective des gènes cellulaires de la mitose.

L'étude du pouvoir pathogène du virus choriotrope révèle que celui-ci varie du tout au tout suivant l'état de la cellule infectée. C'est ainsi que le système réticulo-endothélial *embryonnaire* du Poulet réagit par une métaplasie chondroïde et qu'à partir du 19e jour d'incubation, au moment où le système réticulo-endothélial acquiert une *différenciation* spécifique (en l'occurrence l'élaboration de γ-globulines), celui-ci subit une cancérisation, sous la forme de réticuloses malignes.

Dans un précédent travail (1) nous avons été amené à envisager un certain degré d'*allélisme* entre les gènes du virus et les gènes de la cellule réceptrice. De ce fait, l'introduction du matériel nucléique du virus réaliserait au niveau des gènes-cartilage une *duplication*, une véritable *polyploïdie partielle*, fragmentaire, électivement localisée au niveau des gènes-cartilage, qui, de ce fait, acquièrent une *dominance* suffisante pour déclencher la réaction de synthèse de l'acide chondroïtine-sulfurique.

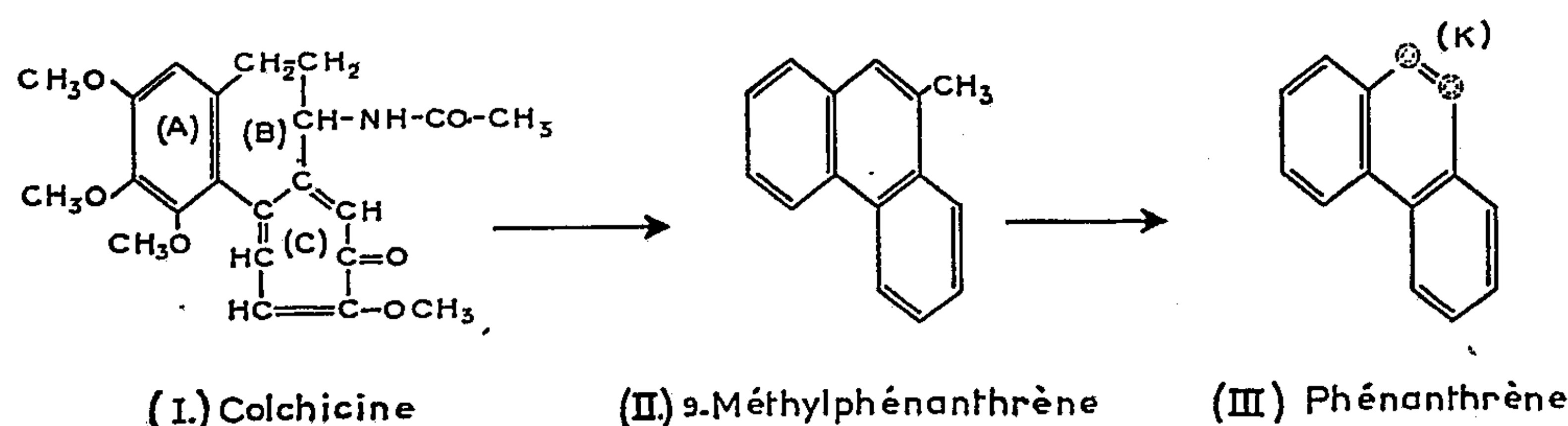
Parallèlement, la transformation cancéreuse du système réticulo-endothélial *différencié* (c'est-à-dire chez lequel certains gènes sont entrés en activité, et donnent lieu, entre autres, à l'élaboration des γ-globulines) s'expliquerait fort bien si l'on envisageait, comme l'expérimentation l'indique, que des groupements géniques en *activité* empêchent le virus d'influencer les gènes-cartilage, et le dévient vers les gènes de la mitose. Ceux-ci se trouvent alors en état de polyploïdie, entraînant ainsi la cellule à se multiplier indéfiniment.

D'autre part, une comparaison des propriétés polyploïdisantes de la *colchicine*, et des propriétés cancérigènes de certains hydrocarbures polycycliques, fait ressortir un point commun dans les formules respectives de ces substances.

La formule chimique de la colchicine (I) a été récemment élucidée par Cook et Loudon (2), (3). Elle se ramène à une structure tricyclique comprenant un noyau benzénique (A) et deux noyaux heptagonaux (B et C). L'aromatisation des noyaux B et C donne lieu à une structure *phénanthrénique* (II) et explique la dégradation de la colchicine en 9-méthylphénanthrène, déjà réalisée par Windaus dès 1924 (4).

Le noyau phénanthrène (III), présent dans la presque totalité des hydrocarbures polycycliques cancérigènes, pouvant ainsi directement trouver sa

source dans la colchicine, qui elle, par ailleurs, provoque artificiellement des *polyploïdies* de tout un génome, la question se pose de savoir si les hydrocarbures cancérigènes n'entraînent pas eux aussi les cellules à des divisions indéfinies par une *polyploïdisation élective des gènes de la mitose.* L'activité particulière des charges accumulées dans la région K pourrait fort bien avoir pour résultat de provoquer une reproduction autonome préalable des gènes de la mitose, vraisemblablement situés dans les nucléoles, et riches en acides ribonucléiques. Ainsi s'installerait une *duplication,* une polyploïdie élective de ces gènes, héréditairement transmise à chaque division, et qui, de par la *dominance* réalisée, entraînerait la multiplication indéfinie des cellules, synonyme de cancérisation.



(I.) Colchicine (II.) 9-Méthylphénanthrène (III) Phénanthrène

Ainsi, on comprendrait que la cancérisation puisse être réalisée, tantôt par l'introduction infectieuse de gènes exogènes, mais préalablement *allé-liques* des gènes de la caryocinèse, et tantôt par des substances chimiques douées de propriétés polyploïdisantes de ces mêmes gènes. Les cancérisations provoquées par injection d'acides ribonucléiques purifiés et par des extraits cellulaires banaux qui eux, contiennent forcément des gènes-mitose, s'expliquerait de la même manière par l'addition de ceux-ci au niveau de leurs allèles cellulaires, tout comme les acides désoxyribonucléiques purifiés s'intercalent dans un génome et y inscrivent des caractères phénotypiques héréditaires.

En tout état de cause, la notion de *polyploïdie partielle, électivement localisée aux gènes de la mitose,* mais diversement réalisable, et qui peut être, soit de nature *exogène,* infectieuse ou artificielle, soit de nature *endogène,* bien que chimiquement induite, lèverait la contradiction apparente qui oppose la théorie virale et la théorie mutationiste de l'étiologie du cancer.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) R. DE RUYCK, *Bulletin du cancer,* 46, nº 2, 1959 (sous presse).
(2) J. W. COOK et J. D. LOUDON, *Quart. Rev.,* 5, nº 2, 1951, p. 99.
(3) J. W. COOK et J. D. LOUDON, *Colchicine,* in MANSKE et HOLMES, *The Alkaloïdes,* 1952, p. 261.
(4) A. WINDAUS, *Ann.,* 439, 1924, p. 59.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 NOVEMBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

M. le **PRÉSIDENT** signale qu'à titre exceptionnel, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 9 décembre au lieu du lundi 7, afin que les Membres de l'Académie qui le désireraient puissent assister, le lundi, à la Séance annuelle des prix de l'Académie des sciences morales et politiques.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

En faisant hommage à l'Académie du Tome II des *Tables de Constantes et données numériques* dont il est le Secrétaire général, M. **JEAN WYART** s'exprime en ces termes :

Les Tables de Constantes ont publié leur quatrième volume de Données numériques se rapportant au pouvoir rotatoire naturel des alcaloïdes. Il s'agit de constantes sélectionnées sous la direction de M. JEAN-PAUL MATHIEU, Professeur à la Faculté des sciences de Paris et de M. MAURICE-MARIE JANOT, Professeur à la Faculté de pharmacie de Paris, aidés par les meilleurs spécialistes de tous les pays. Le livre est préfacé par Sir ROBERT ROBINSON, Correspondant de l'Académie, Professeur émérite à l'Université d'Oxford. En dehors de l'intérêt scientifique et pratique de ces constantes se rapportant à des substances si importantes par leurs propriétés pharmacodynamiques, je voudrais insister sur l'aspect documentaire exceptionnel de ce livre. On y trouve toute la bibliographie se rapportant au pouvoir rotatoire depuis que ce phénomène a été étudié sur les alcaloïdes; cette bibliographie s'étage de 1873 à 1959. Les Mémoires d'où sont tirées les constantes sont clairement indiqués, de sorte que, avec ce livre, les chercheurs économiseront avec sécurité un temps précieux.

M. **WACLAW SIERPINSKI** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *Teoria liczb* (Théorie des nombres), partie II, qui constitue le tome 38 des *Monografie matematyczne* de l'Académie polonaise des sciences

et tros fascicules intitulés : *Sur les sommes égales des cubes distincts de nombres naturels. — Sur un problème de H. Steinhaus concernant les ensembles de points sur le plan. — Sur l'équivalence de deux hypothèses concernant les nombres premiers.*

M. **Georges Bouligand** adresse un Ouvrage de M. Ervand G. Kogbetliantz intitulé : *Voies naturelles et bases des mathématiques. Initiation nouvelle.* Tome I : *Algèbre et analyse,* dont il a écrit la *Préface.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Louis Fage** :

Faune de France. 63. *Coléoptères scarabéides,* par Renaud Paulian. Deuxième édition, revue et augmentée.

M. **Paul Bouvier** fait hommage à l'Académie de trois lettres autographes de **Lalande, Laplace** et **Méchain**, provenant des collections de son grand-père, **Joseph Bertrand**.

M. **B. Visscher**, Secrétaire de l'**Union Internationale des sciences physiologiques**, adresse le Compte rendu des Réunions qui ont eu lieu à Buenos Aires, au mois d'août 1959, à l'occasion de la 2e Assemblée générale de cette Union.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Institut des Parcs Nationaux du Congo belge. Exploration du Parc National Albert. *Mission G. F. De Witte* (1933-1935). Fascicule 96. — Exploration du Parc National de l'Upemba. *Mission G. F. De Witte en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. van Meel et R. Verheyen* (1946-1949). Fascicules 56 et 58. — Exploration du Parc National de la Garamba. *Mission H. De Saeger en collaboration avec P. Baert, G. Demoulin, I. Denisoff, J. Martin, M. Micha, A. Noirfalise, P. Schoemaker, G. Troupin et J. Verschuren* (1949-1952). Fascicules 15, 16 et 17.

2° National Museum of Canada. *The native flora of Churchill, Manitoba, with notes on the history, geology and climate of the area,* by H. J. Scoggan. — *Botanical excursion to the boreal forest region in Northern Quebec and Ontario,* by W. K. W. Baldwin with E. Lepage, J. Terasmae, D. W. MacLean and I. J. Bassett. — *Botanical excursion to Jasper and Banff National Parks, Alberta : alpine and subalpine flora,* by A. E. Porsild.

3° Academia Republicii populare Romîne. *Dimitrie Pompeiu. Opera matematică.*

4° id. Biblioteca medicală. XV. N. Marcovici. *Cicatricea cerebrală. Morfopatologie, simptomatologie, profilaxie şi tratament.* — XVI. I. Poilici. *Reactivitatea vasculară în bolile sistemului nervos central.* — XVII. R. M. Pieptea şi N. Manolescu. *Nefrogonion.*

5° id. Horia Dumitrescu. *Atlas citoarhitectonic al creierului de cobai.*

6° id. *Fauna Republicii populare Romîne. Insecta.* Volumul IX, fascicula 4. *Familia Ichneumonidæ, Subfamilia Ichneumoninæ, Tribul Ichneumoninæ stenopneusticæ,* de Mihai I. Constantineanu.

7° Kungl. Universitetets i Uppsala. *Redogörelse för det Akademiska året* 1957-1958, *avgiven av Universitetets Rektor.*

8° *Fractures of the distal end of the radius. A clinical and statistical Study of end results,* by Anders Lidström (Thèse, Uppsala).

9° *The plasma activity of prothrombin-proconvertin and the liver biopsy findings in cases with stone or inflammation in the biliary tract,* by Bo Sjöström (Thèse, Uppsala).

10° *The lower Ångermanälven. A study of fluvial morphology and processes.* Inaugural Dissertation by Lennart Arnborg.

11° *Certain health hazards from fission products and fallout.* Inaugural Dissertation by Rolf Björnerstedt.

12° Académie des sciences d'Azerbaïdjan. Institut de géographie. *Geomorfologia Azerbaïdjanskoï SSR* (*Géomorphologie d'Azerbaïdjan*).

13° id. *Azerbaïdjanskiï khimitcheskiï Journal,* nos 1, 2.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE FONDAMENTALE. — *Sur un nouveau régime de la rotation de la Terre qui se serait établi en juillet ou août* 1959. Note de M. **André Danjon.**

Dans une Note précédente (¹), j'ai défini le régime qui gouvernait la rotation de la Terre depuis la fin du mois de février 1956. Il semble que ce régime ait fait place à un autre en juillet ou en août de la présente année 1959. Son règne aura donc été de 3 ans et 5 mois, pendant lesquels les déterminations de temps terrestre obtenues à l'aide de l'astrolabe impersonnel de l'Observatoire de Paris et rapportées à des étalons à césium, ont pu être représentées correctement par l'équation A de la Note citée, en supposant périodiques les termes figurés par les courbes II et III. Les points qui correspondent aux valeurs observées de Tcs-Tap et dont chacun représente la moyenne (de poids 40) d'au moins 10 groupes d'étoiles, se placent sur la courbe I calculée avec des écarts dont la moyenne arithmétique n'atteint pas 3 ms. Or, si le point pour 1959,55 se place encore sur cette courbe avec un écart nul, il n'en est plus de même du point pour 1959,61 ni des suivants qui s'en écartent rapidement, la différence $o - c$ atteignant sensiblement $+ 0,1$ s pour 1959,80.

Si la réalité du fait est confirmée par les observations faites en d'autres stations horaires, il faudra admettre que la durée du jour a augmenté assez brusquement de 1 ms ou 10^{-8} vers l'époque 1959,6. Mais on devra attendre que le nouveau régime soit mieux connu pour déterminer les conditions de son établissement et pour comparer le phénomène de juillet-août 1959 à celui de février 1956 (²).

(¹) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 206.
(²) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2061.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Propriétés classiques et représentation bilocale du rotateur de Nakano.* Note de MM. **Louis de Broglie**, **Pierre Hillion** et **Jean-Pierre Vigier**.

En substituant un rotateur relativiste au modèle classique de particule ponctuelle, on introduit des paramètres supplémentaires qui décrivent la rotation instantanée de corpuscules étendus supposés très petits. Dans le cas du rotateur sphérique proposé par Nakano on obtient des propriétés remarquables, homologues classiques de la relation $E = h\nu$ et du tremblement de Schrödinger.

La notion de corpuscule matériel ponctuel décrivant dans l'espace-temps une ligne d'Univers sans dimension constitue le fondement classique de la théorie des quanta. Cette image du corpuscule microscopique représenté mathématiquement par une fonction δ a conduit à nombre de résultats remarquables. On peut toutefois se demander si elle n'a pas fait son temps et s'il n'est pas devenu nécessaire d'enrichir l'idée classique que nous nous faisons des éléments constitutifs de la matière. Au cours de la dernière période en effet un certain nombre d'arguments ont été avancés contre ce point de départ. Nous en rappellerons deux seulement. M. Dirac (1) tout d'abord a souligné que le modèle ponctuel pourrait bien être à l'origine de certaines divergences de la théorie des champs puisqu'il se trouve lié à l'emploi de fonctions δ. On sait en second lieu qu'un tel modèle paraît difficilement conciliable avec les expériences d'Hofstadter (2).

Il est clair que l'enrichissement recherché peut se faire dans diverses directions. Celle que nous proposons ici s'inspire directement de l'interprétation causale de la théorie des quanta et rejoint le modèle bilocal proposé par M. Yukawa (3). Comme on le sait, la recherche d'une représentation hydrodynamique des ondes de la Mécanique ondulatoire a conduit M. Takabayasi (4) à proposer comme éléments matériels constitutifs des ondes de Dirac non des points matériels, mais des rotateurs relativistes formés dans l'univers de Minkowski :

— d'une origine $x_\mu(\tau)$ qui parcourt une ligne d'univers l, dotée d'un temps propre τ, μ désignant les indices tensoriels habituels;

— de quatre vecteurs d'univers $b^\xi_\mu(\tau)$ unitaires et orthogonaux, les indices supérieurs ξ caractérisant les vecteurs.

L'origine d'un tel tétrapode mobile est animée d'une vitesse $\dot{x} = dx_\mu/d\tau$ qu'on peut supposer alignée sur b^4_μ soit

$$\dot{x}_\mu = icb^4_\mu. \tag{1}$$

Le tétrapode est alors animé d'une vitesse angulaire instantanée de rotation $\omega_{\mu\nu} = \dot{b}^\xi_\mu b^\xi_\nu$ (avec par définition $\dot{A} = dA/d\tau$) puisque $b^\xi_\mu b^\xi_\nu = \delta_{\mu\nu}$ et $b^\xi_\mu b^\eta_\mu = \delta^{\xi\eta}$. Son origine suit une ligne de courant de Dirac s'il est soumis à des tensions convenables.

Si l'on rapproche ce résultat du fait que de tels rotateurs permettent

également de décrire le comportement simplifié de corpuscules étendus ([5]), on est conduit à proposer l'hypothèse suivante : *substituer le rotateur relativiste à la particule sans dimensions comme fondement classique de la théorie des quanta.*

Pour préciser cette hypothèse, il faut fournir *a priori* le formalisme lagrangien. A titre d'exemple partons du lagrangien *de ligne* simple :

$$(2)\quad \delta\int_{M_1}^{M_2}\Big[-\frac{1}{4}I\Big(\dot{b}_\alpha^r b_\beta^r-\frac{1}{c^2}\ddot{x}_\alpha\dot{x}_\beta\Big)\Big(\dot{b}_\alpha^r b_\beta^r-\frac{1}{c^2}\ddot{x}_\alpha\dot{x}_\beta\Big)$$
$$+\lambda_{\mu\nu}\Big(b_\mu^r b_\nu^r-\frac{1}{c^2}\dot{x}_\mu\dot{x}_\nu-\delta_{\mu\nu}\Big)-\frac{\lambda}{4}(\omega_{\mu\nu}\omega_{\mu\nu}-K^2)\Big]\delta\tau=0\qquad (I=\text{Cte}),$$

où r, $s=1, 2, 3$, (les $\delta x_\alpha\,\delta\dot{x}_\alpha\,\delta b_\alpha^r$ s'annulant aux limites), proposé par Nakano ([6]). Le moment cinétique associé à ce lagrangien s'obtient immédiatement à partir des recherches de M. Halbwachs et de l'un d'entre nous (J. P. V.) sur le formalisme lagrangien relativiste ([7]). Il vient $M_{\alpha\beta}=(I+\lambda)\omega_{\alpha\beta}$ si l'on tient compte de (1) et des relations d'orthogonalité. Il en résulte que le rotateur correspondant dit « de Nakano », a son moment angulaire proportionnel à la vitesse angulaire; ce qui généralise l'expression non relativiste du moment cinétique du corps sphérique, le terme $(I+\lambda)$ jouant le rôle de moment d'inertie. Le premier terme de (2) exprime donc que l'énergie du rotateur provient exclusivement de sa rotation, les deux derniers termes étant deux conditions de Lagrange (avec les multiplicateurs $\lambda_{\alpha\beta}$ et λ) destinées à assurer l'unitarité et l'orthogonalité des vecteurs du tétrapode et la constance de $K^2=\omega_{\alpha\beta}\,\omega_{\alpha\beta}$. Le vecteur énergie-impulsion G_α associé est défini par la relation

$$G_\alpha=\frac{\partial L}{\partial\dot{x}_\alpha}-\frac{d}{d\tau}\frac{\partial L}{\partial\ddot{x}_\alpha}$$

Partant alors de (2), on aboutit au système d'équations

$$(3a)\qquad \dot{G}_\alpha=0,$$
$$(3b)\qquad \dot{M}_{\alpha\beta}=G_\alpha v_\beta-G_\beta v_\alpha,$$
$$(3c)\qquad M_{\alpha\beta}v_\beta=(I+\lambda)\,\dot{v}_\alpha$$

qui généralise manifestement ([8]) les équations de Weyssenhoff.

L'intégration du mouvement s'effectue sans difficulté : contractant (3 *c*) par G_α il vient, compte tenu de (3 *b*) et (3 *a*) :

$$\frac{1}{2}M_{\alpha\beta}\dot{M}_{\alpha\beta}=(I+\lambda)\,\ddot{x}_\alpha G_\alpha=-\dot{m}c^2(I+\lambda)\qquad\text{avec}\quad -mc^2=G_\alpha\dot{x}_\alpha.$$

Si l'on introduit alors les deux quantités scalaires $4\Sigma^2=M_{\alpha\beta}M_{\alpha\beta}$ et $-M^2c^2=G_\alpha G_\alpha$, on obtient immédiatement $\dot{M}=0$ et aussi

$$(4)\qquad 2\Sigma\dot{\Sigma}=-(I+\lambda)\,\dot{m}c^2\qquad\text{soit}\quad \frac{1}{2}\frac{d}{d\tau}(I+\lambda)K^2=-\dot{m}c^2.$$

Si Σ ou λ sont constants, m l'est donc aussi. Pour montrer que $\dot{m} = 0$, effectuons le changement de variables (1). Le lagrangien devient une fonction $L(\rho_\mu, b_\mu^\eta, \ddot{x}_\mu)$. Si l'on pose

(5) $$\eta_\mu = \frac{\partial L}{\partial \ddot{x}_\mu},$$

(6) $$G_\alpha = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_\alpha} - \dot{\eta}_\alpha \quad \text{et} \quad \pi_\mu^r = \frac{\partial L}{\partial \dot{b}_\mu^r}.$$

et qu'on tire $\ddot{x}_\mu$ et $\dot{b}_\mu^\eta$ des relations (5) et (6), Weyssenhoff [9] et Bopp [10] ont alors montré que l'hamiltonien relativiste correspondant

$$H(\rho_\mu, G_\mu, \eta_\mu, b_\mu^r, \pi_\mu^r) = G_\mu \rho_\mu + \eta_\mu \ddot{x}_\mu + \pi_\mu^r \dot{b}_\mu^r - L(\rho_\mu, b_\mu^r, \ddot{x}_\mu)$$

est aussi une constante du mouvement. Comme dans notre cas on obtient

$$H = -mc^2 - \frac{1}{4}(1+\lambda)K^2 - \lambda_{\alpha\beta}\left(b_\alpha^r b_\beta^r - \frac{1}{c^2}\rho_\alpha \rho_\beta - \delta_{\alpha\beta}\right) + \frac{\lambda}{4}(\omega_{\alpha\beta}\omega_{\alpha\beta} - K^2),$$

on en tire par dérivation $-4\dot{m}c^2 = K^2(d/d\tau)(1+\lambda)$; ce qui donne bien $\dot{\lambda} = \dot{m} = 0$ par comparaison avec (4). On obtient du reste le même résultat à partir des équations canoniques associées à H.

Partant directement des équations (3) et de la constance de m, M et Σ M. Halbwachs [11] a alors établi des résultats importants que nous nous contenterons de commenter.

a. Le point y_μ défini par les coordonnées $y_\mu = x_\mu + M_{\mu\nu} G_\nu / Mc = x_\mu + r_\mu$ parcourt une ligne d'univers rectiligne L avec la vitesse G_μ/Mc, l'intervalle $r_\mu r_\mu$ étant une constante du mouvement. L'origine x_μ parcourt en conséquence une hélice d'axe L et dans le système d'inertie Π (où $G = 0$) décrit un cercle autour de y, cercle situé dans un plan perpendiculaire au moment de rotation $s_\mu = (1/2)\,\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\, b_\nu^4 M_{\alpha\beta}$ et ce avec un rayon constant et une vitesse angulaire Ω constante définie par la relation $s_\mu s_\mu \Omega^2 = M^2 c^4$. Ce mouvement, comme l'a remarqué M. Möller [12], constitue l'analogue classique du tremblement de Schrödinger. Ainsi l'introduction des nouveaux paramètres conduit nécessairement à une représentation « bilocale »; les points x et y constituant une matérialisation dans l'univers de Minkowski du modèle proposé par M. Yukawa [3] pour les particules élémentaires.

b. Si l'on place les axes du genre espace b_μ^r dans une position initiale particulière où l'on a $s_\mu = kb_\mu^3$, on démontre sans peine que $\dot{s}_\mu = 0$ avec $s_\mu = (1+\lambda)(\dot{b}_\nu^1 b_\nu^2)\, b_\mu^3$, la vitesse de rotation autour de b^3, $\omega^3 = \dot{b}_\mu^1 b_\mu^2$) étant également une constante du mouvement. Comme on a d'autre part $k^2 = \Sigma^2 - (1+\lambda)^2 \gamma^2$ avec $\gamma = ic(\dot{b}_\mu^4 \dot{b}_\mu^4)^{1/2}$, on en déduit que γ est également une constante du mouvement. Il en résulte que si l'on a initialement $mc^2 = -G_\alpha \dot{x}_\alpha = k\omega^3$ cette relation est automatiquement conservée. Elle constitue manifestement l'homologue classique de l'identité $E = h\nu$ car si l'on se place dans le système propre de x_μ, où il n'y a pas d'énergie de translation, l'énergie se réduit à $E = (1+\lambda)(\omega^{(3)})^2 = k\omega^{(3)}$.

Mais si la grandeur du moment de rotation est $k = h/2\pi$, on voit que cette relation donne simplement $G_4 = E = \hbar\omega^{(3)} = h\nu = mc^2$. La fréquence de la rotation des axes $b_\mu^{(1)} b_\mu^{(2)}$ autour du vecteur s_μ, tout à fait différente de celle du tremblement de Schrödinger, peut ainsi apparaître comme la fréquence fondamentale de « l'horloge » que dès son origine ([13]) la mécanique ondulatoire a été amenée à associer à tout micro-objet.

Terminons par une remarque physique. Le corpuscule sans dimensions est évidemment un cas dégénéré du rotateur relativiste. Les paramètres supplémentaires décrivant la rotation instantanée peuvent être considérés comme des « paramètres cachés » qu'on ignore habituellement. L'intérêt de tels paramètres ne se limite évidemment pas aux résultats de ce travail. Ils correspondent, en effet, à des degrés de liberté « internes » nouveaux qu'on peut quantifier à leur tour. Utilisant les angles d'Euler relativistes, des travaux en cours en collaboration avec M. Bohm ([14]) permettent d'espérer qu'on arrivera ainsi à comprendre le spin isotopique, l'étrangeté et le nombre baryonique sans sortir du cadre habituel de l'univers de Minkowski.

(1) P. A. M. Dirac, *Colloque C. N. R. S. Particules fondamentales et noyaux*, Paris, 1950.

(2) R. Hofstadter, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 214.

(3) H. Yukawa, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 219.

(4) T. Takabayasi, *Nuovo Cimento*, 13, n° 3, 1959, p. 532.

(5) F. Halbwachs, P. Hillion et J.-P. Vigier, *Internal motion of relativistic fluid masses*, à paraître au *Nuovo Cimento*.

(6) T. Nakano, *Progr. Theor. Phys.*, 45, 1956, p. 333.

(7) F. Halbwachs et J.-P. Vigier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 490 et 1124.

(8) J. Weyssenhoff, *Act. Phys. Pol.*, 9, n° 7, 1947.

(9) J. Weyssenhoff, *Act. Phys. Pol.*, 1, n° 1, 1951, p. 4.

(10) F. Bopp, *Z. Naturforsch.*, 3 *a*, 1948, p. 564.

(11) F. Halbwachs, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2293.

(12) C. Möller, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 11-12, 1949, p. 251.

(13) L. de Broglie, *Thèse*, Masson, Paris, 1924.

(14) D. Bohm, P. Hillion et J.-P. Vigier, *Quantum levels of relativistic rotators*, à paraître au *Progr. of Theor. Phys.*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un théorème de traces; applications.* Note (*) de M. **Jacques-Louis Lions**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On donne un théorème de traces comprenant comme cas particuliers plusieurs théorèmes récents, et notamment (1), (2). Applications à des théorèmes d'interpolation.

1. Dans un espace de Banach E dont on désigne par e l'élément générique de norme $\| e \| = \| e \|_E$, on donne ν opérateurs non bornés $\Lambda_1, \ldots, \Lambda_\nu$; on suppose que

(I) $\left\{\begin{array}{l}\text{pour tout } i = 1, \ldots, \nu, \Lambda_i \text{ est générateur infinitésimal d'un semi-groupe } t \to G_i(t), \\ \quad \text{fortement continu et borné (3),}\end{array}\right.$

(II) $G_i(s)\,G_j(t) = G_j(t)\,G_i(s)$, pour tout $i, j = 1, \ldots, \nu$, s et $t \geq 0$ quelconques.

On désigne par $D(\Lambda_i)$ le domaine de Λ_i et par E^1 l'espace $\bigcap_{i=1}^{\nu} D(\Lambda_i)$, muni de la norme $\| e \|_{E^1} = \| e \| + \sum_{i=1}^{\nu} \| \Lambda_i e \|$, qui en fait un espace de Banach. On désigne par E^k l'espace des $e \in E^{k-1}$ tels que $\Lambda^q e$ soit dans $D(\Lambda_i)$ pour tout i, et pour tout $| q | = k - 1$, où $\Lambda^q = \Lambda_1^{q_1} \ldots \Lambda_\nu^{q_\nu}$, $| q | = q_1 + \ldots + q_\nu$. On munit E^k de la norme $\| e \|_{E^k} = \| e \|_{E^{k-1}} + \sum_{|q|=k} \| \Lambda^q e \|$, qui en fait un espace de Banach. On posera $E^0 = E$. Tous les E^k sont denses dans E.

On donne maintenant des nombres p et α avec

(III) $$1 < p < \infty, \qquad -\frac{1}{p} < \alpha < 1 - \frac{1}{p}.$$

Si X est un espace de Banach, on désigne par $L^p_\alpha(0, \infty; X)$ l'espace des (classes de) fonctions f telles que $t \to t^\alpha f(t)$ soit de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable sur $(0, \infty)$, à valeurs dans X.

Tout ceci posé, on désigne par $W^m(p, \alpha; \Lambda_i, E) = W^m$ l'espace des fonctions u telles que

(1) $$D_t^j u \in L^p_\alpha(0, \infty; E^{m-j}) \qquad (j = 0, \ldots, m),$$

muni de la norme

$$\left(\sum_{j=0}^{m} \int_0^\infty t^{\alpha p} \| D_t^j u(t) \|^p_{E^{m-j}} dt \right)^{\frac{1}{p}},$$

qui en fait un espace de Banach. Précisons le sens de (1) : comme u est dans $L^p_\alpha(0, \infty; E^0)$ et (III) ayant lieu, u est sommable sur (0, T), $T < \infty$, à valeurs dans E, donc définit une distribution sur $]0, \infty[$ à valeurs dans E([4]); on peut donc considérer les distributions $t^\alpha D_t^j u$ ce qui donne un sens à (1).

On introduit maintenant les espaces de traces T^k. On désigne par $T^0(p, \alpha; \Lambda_i, E) = T^0$ l'espace des $e \in E$ tels que

$$\| e \|_{T^0} = \| e \| + \left(\sum_{i=1}^{\nu} \int_0^\infty t^{(\alpha-1)p} \| G_i(t)\, e - e \|^p\, dt \right)^{\frac{1}{p}} < +\infty;$$

c'est un espace de Banach pour la norme $\| e \|_{T^0}$, avec $E^1 \subset T^0 \subset E = E^0$, inclusions algébriques et topologiques. On désigne ensuite par

$$T^k(p, \alpha; \Lambda_i, E) = T^k$$

l'espace des $e \in E^k$ tels que $\Lambda^q e \in T^0$ pour $|q| = k$, muni de la norme

$$\| e \|_{E^k} \sum_{|q|=k} \| \Lambda^q e \|_{T_0},$$

qui en fait un espace de Banach.

THÉORÈME 1. — *On suppose que les hypothèses* (I), (II), (III) *ont lieu. Alors si u est dans W^m, on peut définir $u^{(k)}(0)$, $0 \leq k \leq m-1$, et*

(1) $$u^{(k)}(0) \in T^{m-k-1}.$$

L'application linéaire continue

(2) $$u \to \{ u(0), u'(0), \ldots, u^{(m-1)}(0) \}$$

de W^m dans $T^{m-1} \times T^{m-2} \times \ldots \times T^0$ est surjective.

Le point essentiel est la surjectivité de (2); soit pour cela e donné dans T^{m-k-1}; il faut construire U dans W^m avec $U^{(j)}(0) = 0$ si $j \neq k$, $= e$ si $j = k$. Si l'on construit u dans W^m avec $u^{(k)}(0) = e$, $u^{(j)}(0)$ quelconque pour $j \neq k$, alors

$$U(t) = \sum_{j=1}^{m} \lambda_j u(t/j) \qquad \left(\text{où } \sum_j \lambda_j j^{-r} = \delta_r^k,\ r = 0, \ldots, m-1 \right)$$

répond à la question ([5]). Reste à construire u; pour fixer les idées, supposons $\nu = 2$; on considère

$$\varphi(t) = t^{-2m} Y_{k+1} \star G_1 \star \ldots \star G_1 \star G_2 \star \ldots \star G_2(t) . e,$$

où l'on prend m produits de composition en G_1 et m en G_2 et où $Y_{k+1}(t) = 0$ si $t < 0$ et $t^k/k!$ si $t > 0$. On montre que $u(t) = (2m+k)!\ (k!)^{-1} q(t)\, \varphi(t)$, où q est m fois continûment différentiable à support compact dans $t \geq 0$, $q(0) = 1$, $q'(0) = \ldots = q^{(m-1)}(0) = 0$, répond à la question. Les détails de la vérification seront publiés prochainement.

2. Du théorème 1 et d'une idée dégagée en toute généralité par

M. N. Aronszajn à propos d'un problème du même type (6) résultent des théorèmes d'interpolation.

Soit $\tilde{E}$ un deuxième espace de Banach, $\tilde{\Lambda}_i$, $i = 1, \ldots, \tilde{\nu}$ des opérateurs dans $\tilde{E}$, vérifiant des hypothèses analogues à (I) et (II), disons $(\tilde{I})$, $(\tilde{II})$. On introduit avec des notations évidentes les espaces $\tilde{E}^k$, $\tilde{T}^k$. Alors

THÉORÈME 2. — *On suppose que* (I), (II), $(\tilde{I})$, $(\tilde{II})$ *ont lieu. On donne* π *opérateur linéaire continu de* E^k *dans* $\tilde{E}^k$, $k = 0, \ldots, m$. *Alors, quels que soient* p *et* α *avec* (III), π *est un opérateur linéaire continu de* $T^k = T^k(p, \alpha; \Lambda_i E)$ *dans* $\tilde{T}^k = T^k(p, \alpha; \tilde{\Lambda}_i, \tilde{E})$, *quel que soit* k, $0 < k < m$ (7).

3. Prenons comme exemple $E = L^q(R^n)$, $1 \leq q < \infty$; $\Lambda_i = \partial/\partial x_i$, $i = 1, \ldots, \nu = n$; alors $G_i(t)e(x) = e(x_1, \ldots, x_{i-1}, x_i + t, x_{i+1}, \ldots, x_n)$. Les espaces E^k sont les espaces de Sobolev (8). Voici des cas particuliers du théorème 1 : lorsque $p = q$, $m = 1$, $\alpha = 0$ (resp. $p = q$, $m > 1$, $\alpha = 0$) (resp. $p = q = 2$, $m = 1$, $-1/2 < \alpha \leq 0$) on retrouve un théorème de Gagliardo (1), (9) [resp. Slobodetsky (2)] [resp. Vacharin (10)]. Dans les cas $p \neq q$, $\alpha \neq 0$, $E = L^q(R^n)$, les espaces T^k ont été introduits par J. Peetre (11); ces espaces reçoivent donc une interprétation comme espaces de traces et donnent lieu à des théorèmes d'interpolation (12). Ajoutons que dans le cas $E = L^q(R^n)$, si π est linéaire continue de E dans E et E^m dans E^m, alors π est linéaire continue de E^k dans E^k, $0 < k < m$ (il semble peu probable que ceci soit toujours le cas) : ceci se démontre par adaptation facile d'une méthode due à M. Aronszajn pour démontrer le résultat d'interpolation de (6) [*cf.* (13)] et par utilisation d'un théorème de Michlin (14).

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) E. GAGLIARDO, *Rend. Sem. Mat. Padova*, 27, 1957, p. 284-305.

(2) L. N. SLOBODETSKY, *Doklady Akad. Nauk.*, 123, 1958, p. 616-619.

(3) i. e. $t \to G_i(t)\, e$ est continue de $t \geq 0$ dans E, égale à e pour $t = 0$, et $\|G_i(t)e\| \leq M_i \|e\|$, $t \geq 0$. Pour la caractérisation des Λ_i, *cf.* HILLE PHILLIPS, *Amer. Math. Soc. Coll. Pub.*, 31, 1957.

(4) L. SCHWARTZ, *Ann. Inst. Fourier*, (I), 7, 1957, p. 1-141; (II), 8, 1958, p. 1-209.

(5) *Cf.* BABITCH, *Ouspeki Mat. Nauk.*, 54, 1953, p. 111-113.

(6) J. L. LIONS, *Espaces intermédiaires entre espaces hilbertiens et applications* (I) (*Bull. Math. R. P. R.*, Bucarest) (sous presse).

(7) D'autres théorèmes d'interpolation obtenus par construction « interne » d'espaces intermédiaires sont donnés dans E. GAGLIARDO, *Interpolazione di spazi di Banach e applicazioni*, Edizioni Scientifiche, Genova, 1959, p. 1-57.

(8) S. L. SOBOLEV, *Applications de l'Analyse fonctionnelle à la Physique mathématique*, Leningrad, 1950.

(9) En outre dans ce cas M. Gagliardo résout le cas $p = 1$, que nous excluons.

(10) A. A. VACHARIN, *Isvestia Akad. Nauk.*, 23, 1959, p. 421-454.

(11) J. PEETRE, *Thèse*, Lund, 1959, p. 1-122.

(12) Les espaces de Nikolsky qui correspondent, lorsque $E = L^q(R^n)$ au cas limite $p = \infty$ dans le Théorème 1, n'entrent pas dans notre cadre. Il serait intéressant de savoir s'ils donnent encore lieu à des théorèmes d'interpolation.

(13) N. ARONSZAJN et K. T. SMITH, *Theory of Bessel Potentials*, (II) (sous presse).

(14) S. G. MICHLIN, *Doklady Akad. Nauk.*, 109, 1956, p. 701-703.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur une méthode d'itération dans la théorie des équations.* Note (*) de M. **Daniel Pham** et Mme **Monique Ghinea**, présentée par M. Joseph Pérès.

Le but de cette Note est de présenter une méthode d'itération générale d'ordre p, définie par $x_{N+1} = \Phi_p(x_N) \equiv x_N + F(x_N)$ telle que dès qu'il y a convergence, la racine a de $F(x) = 0$ vers laquelle tend la suite $\{x_N\}$, se présente comme somme d'une série $a = \lim\limits_{p=\infty} \Phi_p(x_0)$, la valeur initiale x_0 pouvant être en général choisie entre des limites assez larges.

Notations. — Rappelons qu'une itération $\Phi_p(x)$ est dite d'ordre p si

$$(1) \qquad \Phi_p(x) - x \equiv F_p(x) = -(x-a) + A(x-a)^p + B(x-a)^{p+1} + \ldots$$

Il est clair que si l'on ajoute à $F_p(x)$ ou $\Phi_p(x)$ une fonction qui admet a comme racine multiple d'ordre p l'itération obtenue est encore d'ordre p au moins. Ceci posé, proposons-nous de construire, à partir de l'itération (1) d'ordre $p \geqq 2$, *une* itération d'ordre $p+1$. On a

$$(2) \qquad F_{p+1}(x) \equiv F_p(x) + \frac{1}{p} F_p(x)[1 + F'_p(x)] = -(x-a) + C(x-a)^{p+1} + \ldots,$$

ce qui prouve que la fonction

$$(3) \qquad \Phi_{p+1}(x) = x + F_{p+1}(x)$$

définit une itération d'ordre $p+1$ au moins. Nous appelons le procédé qui consiste à construire $F_{p+1}(x)$ à partir de $F_p(x)$ le procédé (P).

Le raisonnement précédent ne s'applique pas pour $p = 1$ et dans ce cas pour construire une itération d'ordre 2 à partir de l'itération d'ordre 1, il suffit de poser $\Phi_2(x) = x + t(x) F_1(x)$, $t(x)$ étant choisi tel que $t(a) F'_1(a) = -1$.

Une solution possible consiste à prendre avec Newton-Raphson : $t(x) = -1/F'_1(x)$ dans le cas où a est racine simple de l'équation $F_1(x) = 0$.

Lorsque $F_1(x)$ est un polynome il est possible de choisir pour $t(x)$ un polynome également, en utilisant l'identité de Bezout. Il suffit ensuite d'appliquer le procédé (P) pour obtenir des itérations d'ordre croissant. Toutes les fonctions $\Phi_p(x)$ ainsi construites sont des polynomes définissant des itérations dites polynomiales pour les équations algébriques.

Série itérative. — Nous supposons que l'équation à résoudre $f(x) = 0$ admet a comme racine simple.

A partir de $F_2(x)$ le procédé (P) donne l'itération d'ordre 3 :

$$F_3(x) = F(x) + \frac{1}{2!} F^2(x) G_2(x).$$

Nous allons montrer qu'on obtient une itération d'ordre p en prenant

$$(4) \qquad F_p(x) = FG_1 + \frac{1}{2!} F^2 G_2 + \ldots + \frac{1}{(p-1)!} F^{p-1} G_{p-1},$$

où les fonctions G_k sont définies par les relations de récurrence :

$$G_1 = 1, \qquad G_2 = G(x) = \frac{1+F'}{F}, \qquad \ldots, \qquad G_k = (k-1)\, G_2 G_{k-1} + G'_{k-1}.$$

On a vu que la formule est vraie pour $p = 3$. Supposons-la vérifiée jusqu'à l'ordre p et appliquons le procédé (P). Un calcul élémentaire donne

$$\frac{1}{p} F_p(x)\,[1 + F'_p(x)] = \frac{1}{p!} F^p G_p + F^{p+1}(\ldots).$$

Comme toutes les fonctions de la suite G_k admettent a comme point ordinaire, les termes non écrits de l'égalité précédente contiennent tous au moins $(x-a)^{p+1}$ en facteur. On obtient donc bien une itération d'ordre $p+1$ en prenant

$$F_{p+1} = F_p + \frac{1}{p!} F^p G_p,$$

ce qui démontre la validité de la formule (5) dans le cas général.

Nous écrivons, en notation opérationnelle

$$\Phi_p(x) = \left[1 + FG_1 + \frac{1}{2!} F^2 G_2 + \ldots + \frac{1}{(p-1)!} F^{p-1} G_{p-1}\right] x$$

si $x_1^{(p)} = \Phi_p(x_0)$ admet une limite pour p infini cette limite ne peut être qu'une racine a de l'équation $f(x) = 0$ et nous convenons d'écrire dans ce cas, symboliquement

$$a = \lim_{p=\infty} x_1^{(p)} = (\exp[FG])\, x_0$$

étant entendu que dans le développement de l'exponentielle, G^p est à remplacer par G_p. Nous laissons de côté dans cette Note la question de la convergence de la série itérative.

Exemple : $f(x) = x^n - A$ $(A > 0)$. — Pour l'itération polynomiale du second ordre, on trouve la série itérative $x_0(1+u)^{-1/n} = x_0[1 + (x^{1/n} - A)/A]^{-1/n}$.

L'itération de Newton-Raphson donne pour la même équation la série itérative $x_0(1 + \varphi(x_0))^{1/n} = x_0[1 + (A - x_0^n)/x_0^n]^{1/n}$.

Remarque. — En partant de l'itération de Newton-Raphson d'ordre 2 pour l'équation $f(x) = 0$, on construit l'itération d'ordre 3 :

$$F_3(x) = -\frac{f}{f'} - \frac{f^2 f''}{2 f'^3},$$

En partant d'une expression de la forme

$$F_3^*(x) = \frac{\lambda(x) f(x)}{1 - \mu(x) f(x)}.$$

où λ et μ désignent deux fonctions finies au voisinage de la racine $x = a$. On peut développer par rapport à f considérée comme infiniment petit par rapport à $x - a$, et supprimant les termes à partir de f^3 puis identifiant

avec $F_3(x)$ on retrouve l'itération du troisième ordre de Kœnigs :

$$F_3(x)=\frac{-\dfrac{f}{f'}}{1-\dfrac{ff''}{2f'^2}}=2\,\frac{\dfrac{d}{dx}\left(\dfrac{1}{f}\right)}{\dfrac{d^2}{dx^2}\left(\dfrac{1}{f}\right)}.$$

En partant de l'itération polynomiale d'ordre 3 pour l'équation $x^n - A = 0$, on peut construire par une méthode analogue une itération d'ordre 3 de la forme

$$\Phi_3^*(x)=x\,\frac{1+ku}{1+hu}=x\,\frac{(n-1)\,x^n+(n+1)\,A}{(n+1)\,x^n+(n-1)\,A},$$

c'est l'itération de Bailey.

On trouve aisément de la même manière une itération d'ordre 4 de la forme

$$\Phi_4^*(x)=x\,\frac{1+k'u}{1+h'u}+l'u,$$

avec

$$k'=\frac{(n-1)(8n+7)}{6n(2n+1)},\qquad h'=\frac{2n+1}{3n},\qquad l'=-\frac{n-1}{2n(2n+1)}.$$

En particulier pour la racine carrée on a l'itération d'ordre 4 :

$$\Phi_4^*(x)=x\left(0,46+3,24\,\frac{A}{A+5x^2}-0,05\,\frac{x^2-A}{A}\right).$$

(*) Séance du 23 novembre 1959.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Détermination des meilleures approximations rationnelles (au sens de Tchebichef) de fonctions réelles d'une variable sur un segment fini et des bornes d'erreur correspondantes.* Note (*) de M. **Georges Hornecker**, présentée par M. Joseph Pérès.

Remplaçant la fonction donnée par une fonction « modifiée » dont on indique la formation, l'approximation de cette dernière par l'expression proposée dans une Note antérieure [1] conduit, pour la fonction donnée, à une approximation aussi voisine qu'on le désire de la meilleure approximation rationnelle au sens de Tchebichef.

1. Soit

$$f(x) = \frac{c_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} c_k \mathrm{T}_k(x), \qquad \text{avec} \quad \mathrm{T}_k(x) = \cos(k \arccos x),$$

le développement en polynomes de Tchebichef de la fonction donnée [l'intervalle est supposé ramené à $(-1, +1)$], dont on cherche la meilleure approximation rationnelle (au sens de Tchebichef) de la forme $\mathrm{P}_{n+p}(x)/\mathrm{Q}_p(x)$.

Nous supposons, dans ce qui suit, afin d'alléger les notations, qu'on se limite aux termes du quatrième ordre du calcul de perturbation impliqué. On obtient d'ailleurs ainsi déjà souvent une solution numérique pratiquement parfaite.

Considérons la fonction « modifiée »

$$f^{\natural}(x) = \frac{c_0^{\natural}}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} c_k^{\natural} \mathrm{T}_k(x),$$

où l'on a posé

$$c_k^{\natural} = c_k \qquad \text{pour} \quad k \begin{cases} < n + 2p - 3, \\ \text{ou} > n + 2p, \end{cases}$$

et où les quatre valeurs $c^{\natural}_{n+2p+k-3}$ $(k = 0, 1, 2, 3)$ s'obtiennent en résolvant le système (non linéaire) suivant de $p + 14$ équations :

$$c^{\natural}_{n+2p-3} = c_{n+2p-3} - \frac{\tilde{c}^{\natural 4}_{n+2p+2}}{\tilde{c}^{\natural 3}_{n+2p+1}} - \frac{\tilde{c}^{\natural 2}_{n+2p+3}}{\tilde{c}_{n+2p+1}} + 3\,\frac{\tilde{c}^{\natural 2}_{n+2p+2}\,\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+3}}{\tilde{c}^{\natural 2}_{n+2p+1}} - 2\,\frac{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+2}\,\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+4}}{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+1}} + \tilde{c}^{\natural}_{n+2p+5},$$

$$c^{\natural}_{n+2p-2} = c_{n+2p-2} + \frac{\tilde{c}^{\natural 3}_{n+2p+2}}{\tilde{c}^{\natural 2}_{n+2p+1}} - 2\,\frac{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+2}\,\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+3}}{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+1}} + \tilde{c}^{\natural}_{n+2p+4},$$

$$c^{\natural}_{n+2p-1} = c_{n+2p-1} - \frac{\tilde{c}^{\natural 2}_{n+2p+2}}{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+1}} + \tilde{c}^{\natural}_{n+2p+3} + 2\,\frac{\tilde{c}^{\natural 4}_{n+2p+2}}{\tilde{c}^{\natural 3}_{n+2p+1}} - 4\,\frac{\tilde{c}^{\natural 2}_{n+2p+2}\,\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+3}}{\tilde{c}^{\natural 2}_{n+2p+1}} + 2\,\frac{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+2}\,\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+4}}{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+1}},$$

$$c^{\natural}_{n+2p} = c_{n+2p} + \tilde{c}^{\natural}_{n+2p+2} - \frac{\tilde{c}^{\natural 3}_{n+2p+2}}{\tilde{c}^{\natural 2}_{n+2p+1}} + 2\,\frac{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+2}\,\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+3}}{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+1}},$$

$$\sum_{j=0}^{p-1} c^{\natural}_{n+j+k}\; t^{\natural}_j + c^{\natural}_{n+k+p} = 0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, p),$$

$$\sum_{j=0}^{p-1} c^{*\natural}_{n+j+k+p}\, t^{\natural}_j + c^{*\natural}_{n+k+2p} = 0 \qquad (k = 1, 2, 3, 4, 5)$$

posant par ailleurs

$$c_j^{*\natural} = c_j^{\natural} \qquad (j = n + p + 1, \ldots, n + 2p),$$
$$\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+k} = c_{n+2p+k} - c^{*\natural}_{n+2p+k} \qquad (k = 1, 2, 3, 4, 5),$$

les inconnues étant

$$c^{\natural}_{n+2p+k-3} \quad (k = 0, 1, 2, 3) \qquad \tilde{c}^{\natural}_{n+2p+k} \quad (k = 1, 2, 3, 4, 5),$$
$$c^{*\natural}_{n+2p+k} \quad (k = 1, 2, 3, 4, 5), \qquad t_j^{\natural} \quad (j = 0, 1, 2, \ldots, p-1).$$

La résolution se fera souvent commodément par itération (quatre étapes par cycle) :

1° Calcul des $t_j^{(i)}$ solutions du système

$$\sum_{j=0}^{p-1} c^{(i)}_{n+k+j} t_j^{(i)} + c^{(i)}_{n+k+p} = 0,$$

où l'on pose $c_j^{(0)} = c_j$;

2° $c^{(i)*}_{n+2p+k} = -\sum_{j=0}^{p-1} c^{(i)*}_{n+p+k+j} t_j^{(i)} (k = 1, 2, 3, 4, 5)$ où l'on pose

$$c_j^{(i)*} = c_j^{(i)} \quad (j = n + p + 1, \ldots, n + 2p); \qquad c_j^{(0)} = c_j;$$

3° $\tilde{c}^{(i)}_{n+2p+k} = c_{n+2p+k} - c^{(i)*}_{n+2p+k} \; (k = 1, 2, 3, 4, 5)$;
4° $c_j^{(i+1)} = c_j$ pour $j \; (< n + 2p - 3$ ou $> n + 2p)$:

$$c^{(i+1)}_{n+2p-3} = c_{n+2p-3} - \frac{\tilde{c}^{(i)^4}_{n+2p+2}}{\tilde{c}^{(i)^3}_{n+2p+1}} - \frac{\tilde{c}^{(i)^2}_{n+2p+3}}{\tilde{c}^{(i)}_{n+2p+1}} + 3 \frac{\tilde{c}^{(i)^2}_{n+2p+2} \tilde{c}^{(i)}_{n+2p+3}}{\tilde{c}^{(i)^2}_{n+2p+1}} - 2 \frac{\tilde{c}^{(i)}_{n+2p+2} \tilde{c}^{(i)}_{n+2p+4}}{\tilde{c}^{(i)}_{n+2p+1}} + \tilde{c}^{(i)}_{n+2p+5}$$

et trois relations analogues.

Ceci conduit pour $i = 0, 1, 2, \ldots$ à

$$\tilde{c}_j^{\natural} = \lim_{i=\infty} \tilde{c}_j^{(i)}, \qquad c_j^{*\natural} = \lim_{i=\infty} c_j^{(i)*}, \qquad c_j^{\natural} = \lim_{i=\infty} c_j^{(i)}, \qquad t_j^{\natural} = \lim_{i=\infty} t_j^{(i)}.$$

Pour $p = 0$ (approximation polynomiale), on pose

$$\tilde{c}_j = c_j \qquad \text{pour tout } j; \qquad \text{d'où} \quad c_j^{\natural} = c_j^{(1)}.$$

2. Approximant $f^{\natural}(x)$ par $g^{\natural}(x)$, expression voisine de la meilleure approximation rationnelle proposée dans une Note antérieure à laquelle nous renvoyons (¹), le reste s'écrit

$$\varepsilon^{\natural}(x) = f^{\natural}(x) - g^{\natural}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \tilde{c}^{\natural}_{n+2p+k+1} \mathrm{T}_{n+2p+k+1}(x)$$

(avec cohérence manifeste entre la définition des $\tilde{c}$ du travail cité et celles des cinq valeurs c déterminées plus haut).

Considérant enfin $g^{\natural}(x)$ comme une approximation de la fonction

donnée $f(x)$, l'erreur a pour expression

$$\varepsilon(x) = f(x) - g^{\natural}(x) = f(x) - f^{\natural}(x) + \varepsilon^{\natural}(x)$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \tilde{c}^{\natural}_{n+2p+k+1} \mathrm{T}_{n+2p+k+1}(x) + \sum_{k=0}^{3} (c_{n+2p+k-3} - c^{\natural}_{n+2p+k-3}) \mathrm{T}_{n+2p+k-3}(x).$$

Une transcription triviale de résultats antérieurs (relatifs à la meilleure approximation polynomiale), auxquels nous renvoyons [2], montre qu'on est très près de la meilleure approximation rationnelle au sens de Tchebichef du type considéré car on a $n+2p+k+2$ extrema alternés de l'erreur, pratiquement égaux en valeur absolue, se situant au voisinage des points :

$$x^*_k = x_k + \delta x_k \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots, n+2p+1),$$

avec

$$x_k = \cos k \frac{\pi}{n+2p+1},$$

$$\delta x_k = \frac{2}{n+2p+1}(1 - x_k^2)\left[\frac{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+2}}{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+1}} + x_k\left(2\frac{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+3}}{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+1}} - \frac{n+2p+4}{n+2p+1}\frac{\tilde{c}^{\natural 2}_{n+2p+2}}{\tilde{c}^{\natural 2}_{n+2p+1}}\right)\right].$$

La borne de l'erreur (obtenue préalablement au calcul de l'expression de l'approximation considérée) vaut approximativement

$$\rho_{n;p} \sim |\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+1} + \frac{\tilde{c}^{\natural 2}_{n+2p+2}}{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+1}} - \frac{\tilde{c}^{\natural 4}_{n+2p+2}}{\tilde{c}^{\natural 3}_{n+2p+1}} + \frac{\tilde{c}^{\natural 2}_{n+2p+3}}{\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+1}} + \frac{\tilde{c}^{\natural 2}_{n+2p+2}\,\tilde{c}^{\natural}_{n+2p+3}}{\tilde{c}^{\natural 2}_{n+2p+1}}.$$

3. *Exemple.* — Approximant ainsi e^x $(-1 \leq x \leq +1)$, on trouve

$$e^x \sim -1,072911744 + \frac{63,965306173}{4,767334487 - x} + \frac{37,9495113 9x - 299,4412044}{(x - 7,566866050)x + 26,395255 97},$$

avec huit extremums alternés de l'erreur compris théoriquement entre $1,53.10^{-7}$ et $1,58.10^{-7}$ en valeur absolue (borne prévue, $1,55.10^{-7}$), erreur pratiquement un peu majorée par suite des erreurs d'arrondi; on a partout : $|\varepsilon| < 1,7.10^{-7}$.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

[1] G. HORNECKER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 939.

[2] G. HORNECKER, *Chiffres*, 1, 1958, p. 157.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Étude de la corrélation entre certaines variables aléatoires liées à la loi multinomiale.* Note de M. **Roger Huron**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons une urne à k catégories et désignons par X_i la variable (v.a.) représentant le nombre possible d'arrivées d'une boule de la catégorie i en n tirages non exhaustifs. Dans une Note précédente nous avons introduit des v.a. ζ_i, combinaisons linéaires des X_i, qui pour n grand peuvent être assimilées à des v.a. normales réduites indépendantes et qui permettent une analyse du χ^2.

Soit E l'ensemble dont les éléments sont les indices 1, 2, ... k; ϖ_1 et ϖ_2 deux sous-ensembles disjoints de E. Nous poserons

$$p_{\varpi_1} = \sum_{i \in \varpi_1}^{i} p_i, \qquad p_{\varpi_2} = \sum_{i \in \varpi_2}^{i} p_i.$$

Il résulte du fait qu'il est toujours permis de confondre certaines catégories de l'urne envisagée et d'après la Note précitée, que la v.a. :

$$\zeta_{\varpi_1 \varpi_2} = \left(\frac{X_{\varpi_1}}{np_{\varpi_1}} - \frac{X_{\varpi_2}}{np_{\varpi_2}}\right) \frac{1}{\sqrt{\dfrac{1}{np_{\varpi_1}} + \dfrac{1}{np_{\varpi_1}}}}$$

où

$$X_{\varpi_i} = \sum_{i \in \varpi_1} X_i; \qquad X_{\varpi_2} = \sum_{i \in \varpi_2}^{i} X_i$$

et pour n grand une v.a. normale réduite.

On peut envisager un grand nombre de v.a. du type (I); nous nous sommes proposés d'étudier leur covariance.

En centrant les variables, c'est-à-dire en posant

$$Y_{\varpi_i} = X_{\varpi_i} - np_{\varpi_i} \qquad (i = 1, 2)$$

on voit qu'on a encore

$$\zeta_{\varpi_1 . \varpi_2} = \text{Cte}\left(\frac{Y_{\varpi_1}}{p_{\varpi_1}} - \frac{Y_{\varpi_2}}{p_{\varpi_2}}\right).$$

Cela posé envisageons plus généralement deux sous-ensembles quelconques ϖ et ϖ' de E; soit $u_0 = \varpi \bigcap \varpi'$ leur intersection, posons

$$u = \complement_{\varpi} u_0, \qquad u' = \complement_{\varpi'} u_0$$

on a avec des notations maintenant évidentes :

$$Y_{\varpi} = Y_{u_0} + Y_u, \qquad Y_{\varpi'} = Y_{u_0} + Y_{u'}.$$

En se rappelant que pour la loi multinomiale

$$E(Y_i^2) = np_i(1-p_i); \qquad E(Y_i Y_j) = -np_i p_j \qquad (i \neq j),$$

on obtient

$$E(Y_{\varpi} Y_{\varpi'}) = np_{u_0} - np_{\varpi} p_{\varpi'}.$$

Soient alors les deux v.a.$\zeta_{\varpi_1.\varpi_2}$ et $\zeta_{\varpi'_1.\varpi'_2}$ et ρ leur covariance; en posant

$$\varpi_1 \bigcap \varpi'_1 = \alpha_1; \qquad \varpi_2 \bigcap \varpi'_1 = \alpha_2; \qquad \varpi_1 \bigcap \varpi'_2 = \beta_1; \qquad \varpi_2 \bigcap \varpi'_2 = \beta_2,$$

on trouve

$$\rho = \lambda\left(\frac{p_{\alpha_1}}{p_{\varpi_1} p_{\varpi'_1}} - \frac{p_{\alpha_2}}{p_{\varpi_2} p_{\varpi_1}} - \frac{p_{\beta_1}}{p_{\varpi_1} p_{\varpi'_2}} + \frac{p_{\beta_2}}{p_{\varpi_2} p_{\varpi'_2}}\right).$$

avec

$$\lambda = 1 \Big/ \sqrt{n\left(\frac{1}{p_{\varpi_1}} + \frac{1}{p_{\varpi_2}}\right)\left(\frac{1}{p_{\varpi'_1}} + \frac{1}{p_{\varpi'_2}}\right)}.$$

C'est la formule générale que nous avions en vue.

Application. — Si n est grand, la condition $\rho = 0$ devient la *condition générale d'indépendance en probabilité* des v.a. ζ envisagées dans cette Note.

Signalons que si l'on impose les conditions $\varpi_1 = \alpha_1$; $\varpi_2 = \alpha_2$ on doit avoir $\beta_2 = \emptyset$ ($\emptyset$, ensemble vide). Pour avoir en outre $\rho = 0$ il faut $\beta_1 = \emptyset$. On en déduit

$$p_{\varpi'_1} = p_{\varpi_1} + p_{\varpi_2} + p_{\delta}; \qquad p_{\varpi'_2} = p_{\varepsilon},$$

les ensembles ϖ_1, ϖ_2, δ, ε étant disjoints. Cela montre en particulier que, en conformité avec les résultats de la Note précitée, les v.a.$\zeta_{1.2}$, $\zeta_{12.3}$, $\zeta_{123.4}$, ..., sont indépendantes.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2047.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Coefficient d'aplatissement des fluctuations longitudinales de vitesse dans un tunnel bidimensionnel à parois parallèles.* Note de Mlle **Geneviève Comte-Bellot**, présentée par M. Henri Villat.

Dans la région centrale de l'écoulement les distributions de $\overline{u^4}/(\overline{u^2})^2$ conservent au moins jusqu'à la distance $x/D = 120$ de l'entrée du tunnel la trace des grandes valeurs prises par ce coefficient sur le bord des couches limites [*cf.* (1)]. Au voisinage d'une paroi, $\overline{u^4}/(\overline{u^2})^2$ semble atteindre un minimum vers $yu^*/\nu = 5$ puis croître rapidement quand yu^*/ν tend vers zéro.

Les mesures du coefficient d'aplatissement $\overline{u^4}/(\overline{u^2})^2$ de la distribution de probabilité des fluctuations longitudinales de vitesse sont effectuées dans le tunnel et avec les anémomètres décrits dans une précédente Note (2), dont nous reprenons les notations. La valeur moyenne de la puissance quatrième d'un signal est obtenue à l'aide d'un thermocouple dont l'élément chauffant est placé en série avec la résistance non linéaire constituée par

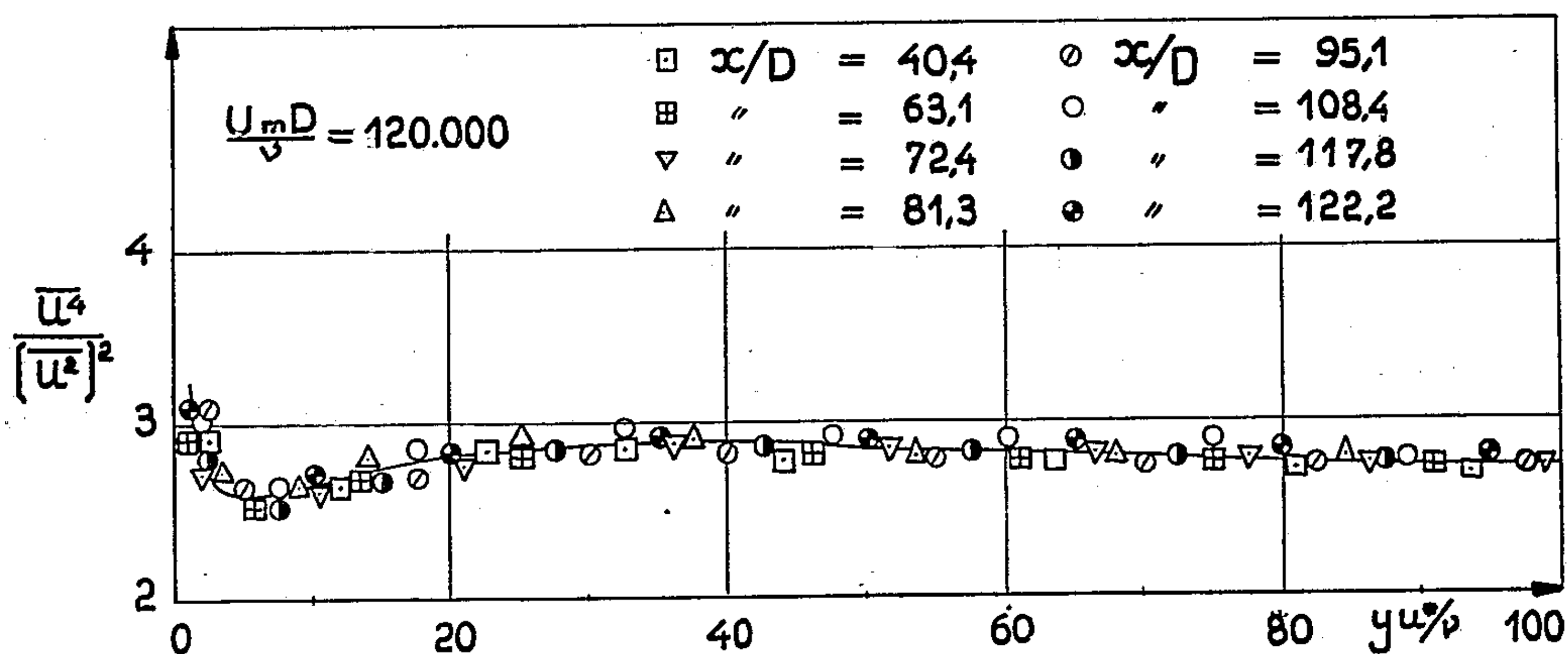


Fig. 1.

deux chaînes de diodes associées comme dans (3) et réglées pour former, au signe près, un carré instantané. L'erreur sur $\overline{u^4}/(\overline{u^2})^2$ serait, pour des raisons analogues à celles indiquées dans (4), inférieure à ± 5 %.

Dans la région centrale de l'écoulement, l'évolution avec x/D des distributions de $\overline{u^4}/(\overline{u^2})^2$ en fonction de y/D (*fig.* 2) est comparable à celle obtenue pour $\overline{u^3}/(\overline{u^2})^{3/2}$ [*cf.* (3)]. Dès la jonction des couches limites $\overline{u^4}/(\overline{u^2})^2$ décroît rapidement; à la dernière section explorée, $x/D = 122{,}2$ [*cf.* (4)] il semble subsister cependant des valeurs supérieures à celle correspondant à une distribution de probabilité normale; l'écart augmente avec le nombre de Reynolds : pour $y/D = 1$, $\overline{u^2}/(\overline{u^2})^4 = 3{,}3$, $3{,}4$ et $3{,}6$ respectivement pour $U m D/\nu = 57\,500$, $120\,000$ et $235\,000$. Un allongement du tunnel est prévu et permettra d'atteindre $x/D = 180$.

Au voisinage d'une paroi, les distributions de $\overline{u^4}/(\overline{u^2})^2$ en fonction de

yu^*/ν (*fig.* 1) paraissent indépendantes, dès $x/D = 40,4$, de l'écoulement existant dans la région centrale du tunnel. Le minimum présenté par $\overline{u^4}/(\overline{u^2})^2$

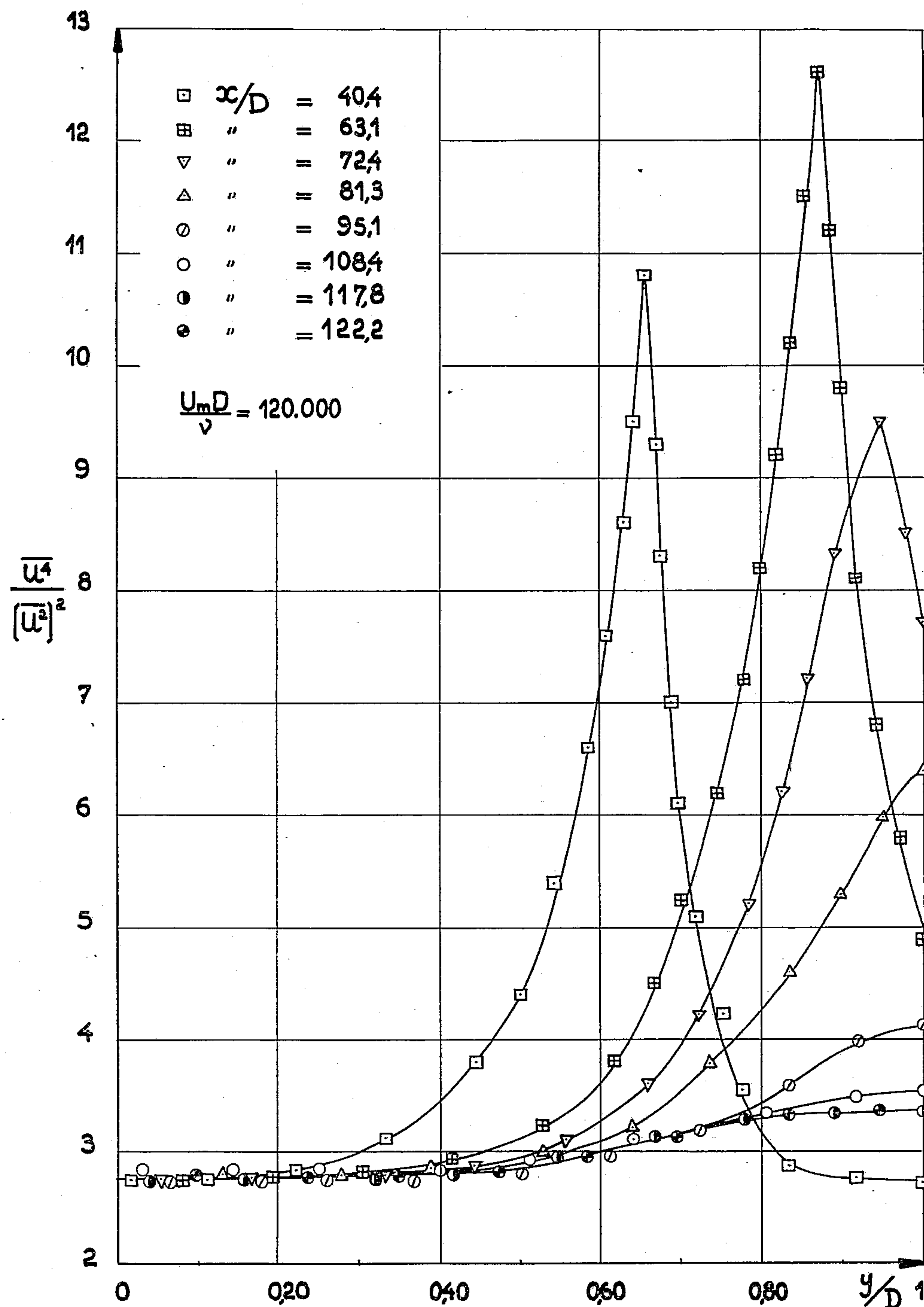


Fig. 2.

vers $yu^*/\nu = 5$ correspond sensiblement, comme on peut s'y attendre, au changement de sens de la dissymétrie de la distribution de probabilité

des fluctuations longitudinales de vitesse [*cf.* ([3])]. Nos résultats sont à rapprocher, entre autres, de ceux de V. A. Sandborn ([5]) relatifs à la mesure du facteur d'intermittence dans la région d'une couche limite approximativement comprise entre la transition et la séparation. Indiquons aussi que le nombre de Reynolds ne semble pas avoir d'influence appréciable sur la distribution de $\overline{u^4}/(\overline{u^2})^2$ près d'une paroi.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

([1]) P. S. KLEBANOFF, *N. A. C. A.*, T. R. 1247, 1955.
([2]) G. COMTE-BELLOT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2710.
([3]) G. COMTE-BELLOT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2850.
([4]) J. LAUFER, *N. A. C. A.*, T. R. 1174, 1954.
([5]) V. A. SANDBORN, *J. Fluid Mechanics*, 6, 1959, p. 221-240.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Observation de la couronne solaire à l'Observatoire de Meudon en 1959*. Note (*) de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

Un nouvel instrument permet de déceler la couronne solaire sans coronographe sous le ciel d'un observatoire de plaine. Il mesure la polarisation de la lumière diffusée par les électrons dans la couronne. Observations recueillies à l'Observatoire de Meudon en août et septembre 1959.

Pendant l'été de 1959 j'ai pu suivre régulièrement l'évolution de la couronne solaire à l'Observatoire de Meudon. Celle-ci était observée directement sous le ciel ordinaire de Paris, sans le recours aux stations d'altitude nécessaires aux coronographes. Les mesures étaient pratiquées non pas par l'intermédiaire des émissions monochromatiques de la couronne selon les techniques habituelles du coronographe, mais directement par la lumière blanche elle-même où elle se montre pendant les éclipses.

Cet assouplissement des conditions d'observations permit d'accroître considérablement le nombre des journées d'étude. Entre le 19 août et le 1er octobre 1959 j'ai bénéficié de 22 jours d'observation complète à Meudon.

J'avais décrit l'instrument qui me permet d'obtenir ces résultats en 1953 (1). Des premières mesures avaient déjà été recueillies en 1958 (2).

Photométrie de la couronne basse. — L'appareil donne l'éclat de la lumière polarisée reçue par la diffusion des électrons dans la couronne. Les mesures sont pratiquées autour du Soleil, à 1′ du bord, de 5 en 5°, à travers un orifice circulaire sous-tendant 25″. La figure 1 représente un graphique en coordonnées polaires. Faute de l'achèvement du dispositif qui donnera la brillance coronale elle-même, j'ai reporté sur ce graphique la proportion de lumière polarisée, en unités de 10^{-4}. Cette quantité, donnée directement par l'appareil, est proportionnelle à l'éclat de la couronne. La polarisation est rapportée à celle mesurée aux pôles et dans les régions coronales, peu brillantes, auxquelles les autres régions sont comparées.

Photométrie des régions plus élevées. — Lorsqu'une région coronale particulièrement brillante était décelée, j'ai effectué des déterminations de 5 en 5°, à des distances croissantes au bord du disque. Ces mesures conduisent aux tracés de cartes figurant les lignes isophotes de la lumière coronale polarisée (*fig.* 2 et 3). Les structures coronales déliées sont de la sorte reconstituées. Les plus grands jets peuvent être suivis jusqu'à 10′ du bord solaire, c'est-à-dire beaucoup plus haut que ne l'ont permis les observations monochromatiques pratiquées avec les coronographes (3), (4).

Étude des structures brillantes. — Les mêmes régions coronales brillantes se reconnaissent durant plusieurs jours consécutifs. La rotation solaire

les entraîne au-delà du contour apparent, tandis que d'autres formations émergent et les remplacent. 14 jours après leurs passages à un bord, les mêmes centres brillants se reconnaissent à l'autre bord. 27 jours après, tandis qu'une révolution complète est écoulée, on les retrouve encore souvent à peu près à leurs emplacements initiaux. Nous apprenons par là

FIGURE I. COURONNE SOLAIRE LE 19 AOUT 1959. LUMIERE POLARISES MESUREE A MEUDON.

FIGURE II. PASSAGE D'UN GRAND JET AU BORD EST, TROIS JOURS CONSECUTIFS.

FIGURE III. PASSAGE D'UN JET BRILLANT ET PEU ELEVE AU BORD OUEST.

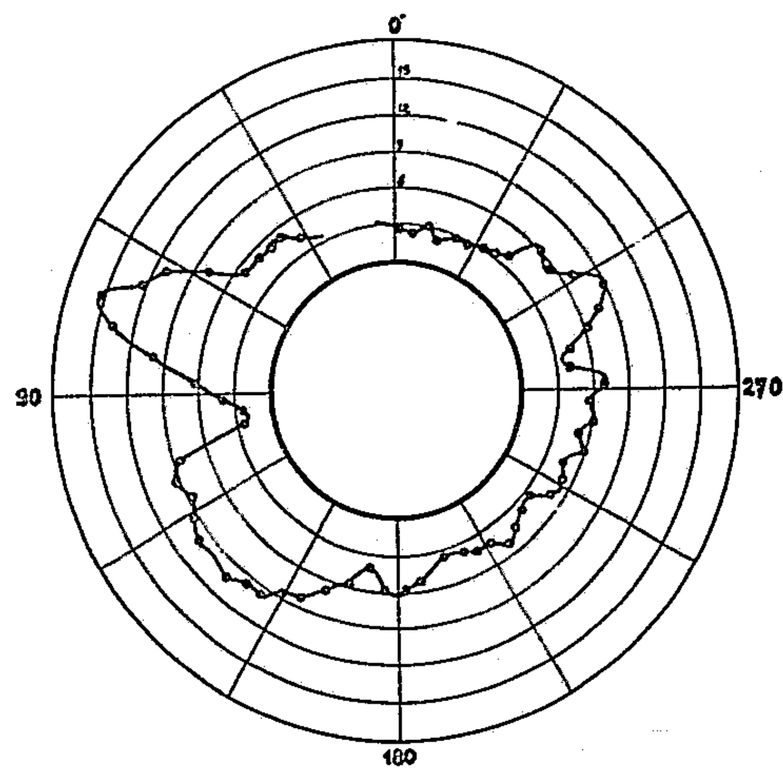
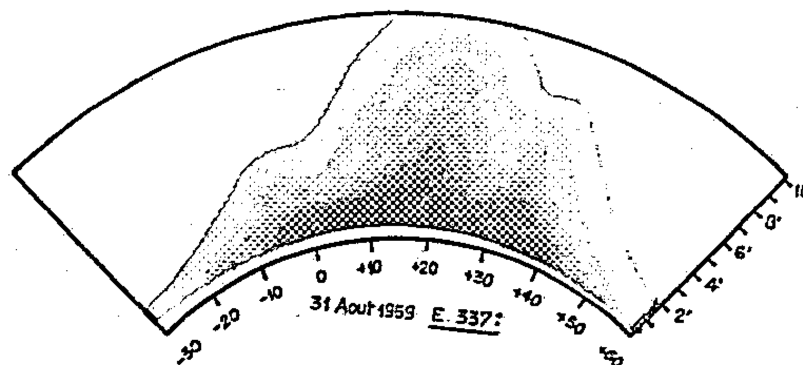
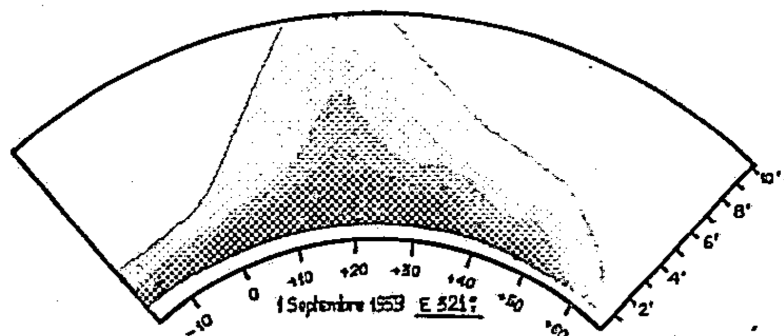


FIGURE I





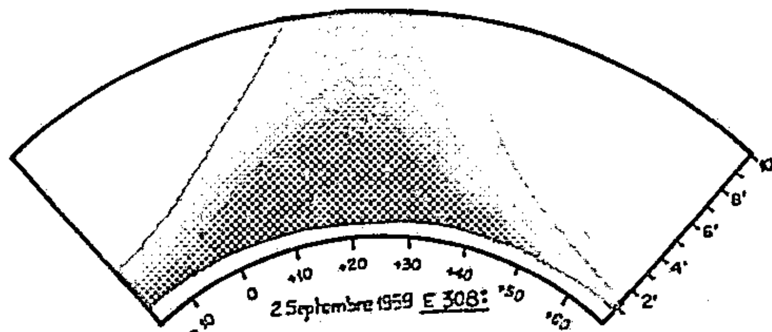


FIGURE II

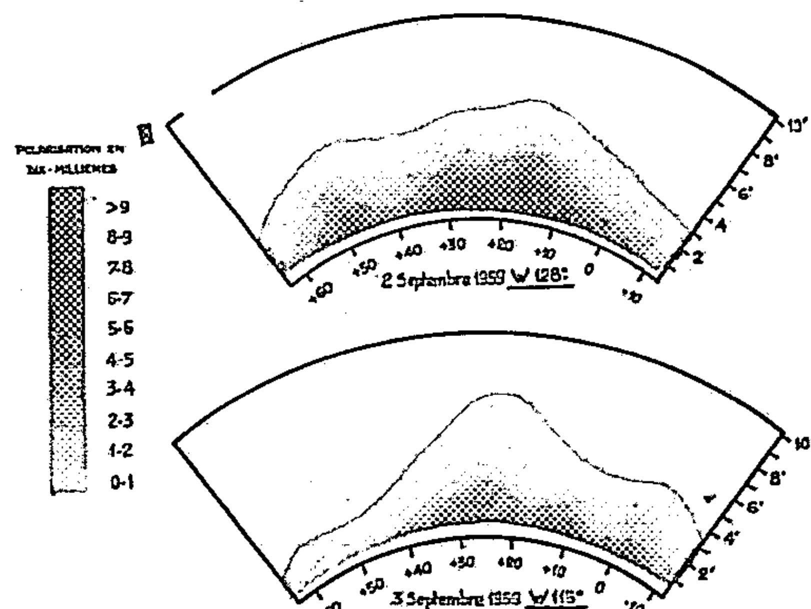


FIGURE III

que les concentrations d'électrons dans la couronne ne sont pas éphémères, mais persistent dans leur ensemble au moins plusieurs semaines. Leur comportement est donc comparable sous ce rapport à celui des émissions monochromatiques qui s'illuminent en certains points de la basse couronne et que montre le coronographe. Mais les jets et les dômes qui constituent la structure détaillée de ces régions se reconnaissent moins facilement; ils naissent et se modifient probablement en quelques jours.

Étude des grands jets élevés. — Les observations d'éclipse ont appris que les centres actifs sont quelquefois surmontés par de grands panaches

lumineux, qui s'étendent et s'étirent jusqu'à une grande distance du Soleil. Nos mesures polarimétriques nous avaient déjà permis de les déceler, avec l'aide du coronographe, jusqu'à 32′ du bord solaire ([5]). La nouvelle méthode d'observation est sensible jusqu'à 10′ du bord; elle montre dans de bonnes conditions d'observation la base et la naissance de ces soulèvements. Toutes les régions brillantes de la basse couronne ne se révèlent pas surmontées par de tels élancements. La figure 2 montre, pendant 3 jours consécutifs, l'apparition et le passage au bord Est d'un beau panache. La figure 3 concerne une formation peu élevée, très brillante mais presque complètement dépourvue d'une telle extension.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

([1]) Pli cacheté déposé à l'Académie des Sciences le 2 février 1956 ouvert à la séance du 9 juin 1958.

([2]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3590.

([3]) B. LYOT, *Ann. Aph.*, 7, 1944, p. 31.

([4]) A. DOLLFUS, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1717.

([5]) A. DOLLFUS, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 42.

(*Observatoire de Paris.*)

RADIOASTRONOMIE. — *Relation entre les émissions solaires de rayons cosmiques et les sursauts de type IV.* Note (*) de Mlle **Yvette Avignon** et Mme **Monique Pick-Gutmann**, présentée par M. André Danjon.

Une association étroite entre les sursauts de type IV, d'intensité supérieure à une énergie déterminée, et les augmentations du rayonnement cosmique observés au voisinage de la Terre, est établie, en tenant compte des coordonnées héliographiques et de l'importance de l'éruption optique associée.

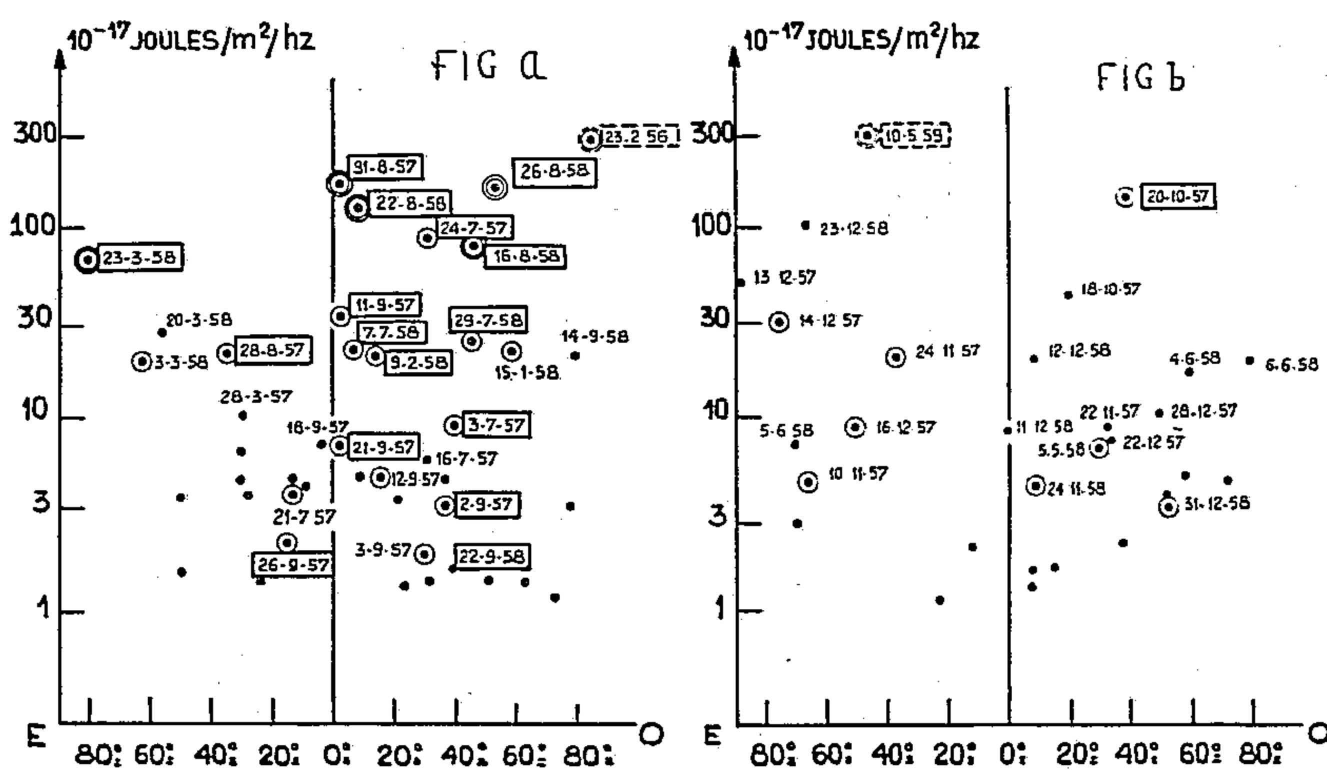
Les sursauts de type IV ([1]) présentent certaines propriétés caractéristiques (intensité, caractères du rayonnement, spectre, circonstances de formation) qui avaient conduit Boischot et Denisse à les identifier ([2]) au rayonnement synchrotron d'électrons de haute énergie accélérés au cours de certaines éruptions chromosphériques.

Le fait que de tels sursauts très intenses s'étaient produits dans les cas exceptionnels où l'on avait observé des rayons cosmiques solaires au voisinage de la Terre, apportait un certain appui à cette identification et suggérait, que de nombreuses autres éruptions devaient être capables de produire des rayons cosmiques, les sursauts de type IV constituant une classe de phénomènes rares, mais non exceptionnels.

Cette suggestion s'est trouvée confirmée au cours de l'Année Géophysique par de nombreuses observations. Alors que l'on ne pouvait auparavant détecter que des particules primaires d'énergie au moins égale à quelques milliards d'électrons-volts, les détecteurs maintenant placés dans des ballons ou des satellites permettent de déceler directement l'existence de protons de quelques centaines de mégaélectrons-volts. D'autre part, l'étude des absorptions ionosphériques (black-out) polaires ([3]) a montré que ces événements révélaient indirectement l'arrivée dans la haute atmosphère au voisinage des pôles de protons d'origine solaire de quelques dizaines de mégaélectrons-volts. Ces différents moyens de détection, directs ou indirects, ont permis de déceler pendant la période de l'Année Géophysique (juillet 1957, décembre 1958) 19 cas d'émissions de rayons cosmiques d'origine solaire; la liste de ces événements a été publiée récemment par H. Leinbach et G. C. Reid ([4]). 16 événements ont pu être associés à des éruptions chromosphériques d'importance 3 ou 3^+. Celui du 22 septembre 1958 est associé à une éruption 2 et seuls les deux black-out polaires relativement faibles des 10 avril 1958 et 21 août 1958 n'ont été précédés d'aucun phénomène solaire remarquable.

On doit remarquer que la plupart de ces émissions ont été accompagnées par des sursauts de type IV de forte intensité. Ces associations ont été notées indépendamment par de nombreux auteurs ([3]), ([5]), ([6]), ([7]). Pour en étudier la signification, nous avons classé sur les figures *a* et *b* les éruptions chromosphériques observées au cours de l'Année Géophysique

Internationale suivant l'importance des sursauts de type IV qui les accompagnent. Nous avons mesuré l'importance des sursauts de type IV ([8]) par l'énergie exprimée en unité 10^{-17} J/m²/Hz, qu'ils rayonnent au voisinage de la longueur d'onde 10 cm (produit de leur intensité par leur durée). Tous les sursauts d'intensité supérieure à une unité sont figurés par un point, dont l'ordonnée est égale à l'énergie du sursaut et dont l'abscisse est la longitude héliographique de l'éruption chromosphérique associée. Nous avons séparé les éruptions des mois de janvier, février, mars, juillet, août, septembre (*fig. a*) de celles observées durant les autres mois (*fig. b*).



Les points correspondant à des éruptions 3 ou 3+ sont entourés d'un cercle, et nous avons indiqué la date des événements les plus importants. Les points entourés de deux cercles correspondent aux quelques cas où l'on a pu détecter directement l'augmentation du rayonnement cosmique.

Il est possible que cet ensemble ne soit pas complet, mais il est certainement très représentatif des phénomènes solaires radioélectriques les plus importants survenus au cours de l'Année Géophysique. Des éruptions d'importance 3, parce qu'elles sont associées à de faibles sursauts, ne sont pas portées sur ce graphique. Les événements des 23 février 1956 et 10 mai 1959 ont été aussi indiqués en raison de leur intensité exceptionnelle. L'examen de ces figures appelle les remarques suivantes :

Les sursauts de type IV les plus énergiques sont nettement associés à des émissions de rayons cosmiques.

Les grands sursauts de type IV (d'énergie supérieure à 5) qui ne sont pas suivis de manifestations attribuables à des rayons cosmiques solaires, sont associés à des éruptions qui sont, soit d'importance optique inférieure à 3, soit situées sur la partie Est du disque solaire; seule l'éruption 3 du 15 janvier 1958 fait exception.

On déduit de ces remarques qu'une éruption a une très grande probabilité de produire des rayons cosmiques observables au voisinage de la terre

quand elle est d'importance 3 ou 3^+, qu'elle correspond à un sursaut de type IV d'énergie supérieure à 5 et qu'elle est située sur la partie Ouest du disque solaire (11 cas sur 12).

Les rayons cosmiques produits par les éruptions situées sur la partie Est du disque et qui satisfont par ailleurs aux mêmes critères d'intensité parviennent plus rarement au voisinage de la terre (2 cas sur 6). Encore faut-il noter que les rayons cosmiques associés à l'éruption du 23 mars 1958 située au voisinage du limbe Est n'ont atteint la terre que le 25 mars 1958 en même temps que l'orage magnétique associé. Ces résultats confirment les observations similaires faites par H. Leinbach et G. C. Reid et montrent que les rayons cosmiques trouvent des conditions de propagation vers la Terre beaucoup plus faciles lorsqu'ils sont produits à l'Ouest du méridien central du Soleil.

Remarquons enfin que la plupart des émissions cosmiques se sont produites au cours des mois de juillet, août et septembre. Toutefois, l'examen des *figures a* et *b* montre que cette anomalie semble tenir au grand nombre des éruptions à caractéristiques favorables produites au cours de ces mêmes mois et ne permet pas de conclure à l'existence d'effets saisonniers dans la propagation des rayons cosmiques; tout au plus, peut-on considérer comme anormal que les quatre éruptions associées à des absorptions ionosphériques polaires, quoique accompagnées d'un sursaut relativement faible, ont eu lieu en 1957 et en 1958 au cours du mois de septembre.

L'association étroite entre sursaut de type IV et rayons cosmiques solaires, apporte un nouvel appui à l'identification de ce genre de rayonnement avec l'émission synchrotron d'électrons d'énergie relativiste; elle montre que la mesure de l'importance d'un type IV par son rayonnement dans le domaine des ondes centimétriques est très significatif.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) A. Boischot, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1326.

(2) A. Boischot et J. F. Denisse, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2199.

(3) G. C. Reid et C. Collins, *J. Atmosph. and Ter. Phys.*, 14, n° 63, 1959.

(4) H. Leinbach et G. C. Reid, University of Alaska Report, mai 1959.

(5) K. A. Anderson, R. Arnoldy, R. Hoffman, L. Peterson et J. R. Winckler, *J. Geophysical Research*, vol. 64, n° 9, septembre 1959.

(6) Y. Hakura et T. Goh, *Hiraiso Radio Wave Observatory Report*, 1959.

(7) A. R. Thompson et A. Maxwell, *Radioastronomy Station of Harvard College Observatory*, Fort Davis, Texas, Report, 1959.

(8) Y. Avignon et M. Pick, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 368.

RELATIVITÉ. — *Sur la méthode des singularités en théorie pentadimensionnelle de Jordan-Thiry.* Note de Mme **Aline Surin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Einstein, Infeld, Hoffmann [1] ont étudié la méthode des singularités en Relativité générale. Nous nous proposons ici de définir et d'étudier la méthode des singularités en théorie pentadimensionnelle.

1. Nous allons donner une méthode pour obtenir les équations de mouvement de N domaines, en utilisant uniquement les équations de champ du cas extérieur : c'est la méthode des singularités pentadimensionnelle. Faisons auparavant une étude préliminaire en nous plaçant dans un cadre généralisant celui de la théorie de Jordan-Thiry.

Pour cela, considérons une variété V_{n+1}, admettant un groupe connexe d'isométries à un paramètre [ce groupe doit satisfaire aux mêmes propriétés que celui de la variété V_5 de la théorie pentadimensionnelle [2]].

Nous utiliserons les notations suivantes : V_n est l'espace quotient de V_{n+1} par le groupe d'isométries. W_{n-1} est une section particulière de V_n par $x^n = \text{Cte}$ ($x^n = ct$).

A l'extérieur de N domaines de V_{n+1}, appelés domaines de singularités, la métrique $d\sigma^2 = \gamma_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$ satisfait aux propriétés suivantes :

a. elle est de type hyperbolique normal et γ_{00} est < 0;

b. elle est régulière, c'est-à-dire de classe C^1, C^3 par morceaux;

c. elle satisfait aux équations de champ du cas extérieur.

Soit γ un domaine de singularités particulier de V_{n+1}; il se trouve représenté dans W_{n-1} par un domaine Γ que nous appellerons domaine de singularités de W_{n-1}. $ds^2 = g_{ij}\, dx^i\, dx^j$ étant la métrique quotient définie sur V_n, W_{n-1} sera munie de la métrique

$$d\bar{s}^2 = \xi g_{AB}\, dx^A\, dx^B \qquad (i = 1, \ldots, n;\ A = 1, \ldots, n-1).$$

Nous formulons aussi les hypothèses suivantes :

α. La métrique $d\sigma^2$ est quasi euclidienne à comportement asymptotique euclidien;

β. $\partial_n = O\ (1/c)$;

γ. Γ admet un bord $\partial\Gamma$ qui est une variété bornée à $(n-2)$-dimensions.

Nous désignerons par C un domaine quelconque de W_{n-1}, satisfaisant seulement aux conditions suivantes :

C contient un seul domaine de singularités Γ et admet un bord ∂C qui est une variété à $(n-2)$-dimensions. De plus, $C - \Gamma$ est borné.

Le tenseur $S^{\alpha A}$ induit sur W_{n-1}, pour α fixé, un vecteur $\vec{S}^{(\alpha)}$.

Nous nous proposons d'étudier les propriétés de σ^α = flux de $\vec{S}^{(\alpha)}$ à travers ∂C.

Posons $E^{(\alpha)} \equiv \overline{\nabla}_A S^{(\alpha)A} \equiv \operatorname{div} \vec{S}^{(\alpha)}$ ($\overline{\nabla}_A$ étant l'opérateur de dérivation covariante sur W_{n-1}). Désignons par $\gamma_{\alpha\beta}(l)$, $\sigma^\alpha(l)$, $E^{(\alpha)}(l)$, les coefficients respectifs de $1/c^l$ dans les développements limités de $\gamma_{\alpha\beta}$, σ^α et $E^{(\alpha)}$.

Première propriété. — Supposons que les équations de champ du cas extérieur soient vérifiées jusqu'à l'ordre p. En utilisant les identités de conservation du tenseur $S^{\alpha\beta}$, on déduit $E^{(\alpha)}(p) = 0$. A l'aide du théorème de Stokes, on peut conclure que $\sigma^\alpha(p)$ est indépendant du domaine C satisfaisant aux conditions énoncées précédemment.

Deuxième propriété. — En mettant en évidence dans $S^{(\alpha)M}$ les termes linéaires qui ne comportent pas de dérivation par rapport à x^n, on démontre que $\sigma^\alpha(p)$ ne dépend que des potentiels d'ordre au plus égal à $p-1$.

Conclusion. — Supposons que $S^{\alpha\beta}(l) = 0$ ($l \leqq p-1$).

Les conditions $\sigma^\alpha(p) = 0$ s'expriment en fonction des potentiels d'ordre au plus égal à $p-1$. Étant donnée la deuxième propriété, nous pouvons espérer que ces conditions ne sont pas identiquement vérifiées. S'il en est ainsi, nous dirons, étant donnée la première propriété, que les équations $\sigma^\alpha(p) = 0$ sont, à l'ordre p, les équations de mouvement relatives au domaine de singularité Γ.

2. Application de la méthode précédente au cas où le champ du cas extérieur possède N singularités ponctuelles a symétrie sphérique. — Les calculs sont faits en coordonnées isothermes, en utilisant les densités tensorielles. En écrivant les équations de champ en première approximation, on montre que les N singularités peuvent être interprétées comme N particules matérielles de masse m_s et de charge e_s ($s = 1, \ldots, N$).

En tenant compte des équations de champ du cas extérieur, les équations de mouvement de la $k^{\text{ième}}$ particule peuvent se traduire (3), en première approximation, par les équations (1) et (2) :

$$(1)\quad -8m_k \ddot{\xi}_k^A + 8m_k \sum_{q\neq k} \tilde{\delta}_A \frac{Gm_q}{r_q} - 8e_k \sum_{q\neq k} \tilde{\delta}_A \frac{e_q}{r_q} + \frac{2}{3}\left(\frac{\beta_k}{G} + 2m_k\right) \sum_{q\neq k} \tilde{\delta}_A \left(\frac{2Gm_q + \beta_q}{r_q}\right) = 0,$$

$$(2)\quad \begin{cases} \sigma^4(3) \equiv -8\pi G \dot{m}_k = 0, \\ \sigma^0(3) \equiv -2\pi \dot{e}_k = 0. \end{cases}$$

Les équations (2) sont identiquement vérifiées compte tenu des conditions d'isothermie en première approximation. Mais il est intéressant de remarquer que les conditions $\dot{m}_k = 0$ et $\dot{e}_k = 0$ peuvent être déduites des équations de mouvement, sans utiliser les conditions d'isothermie, en première approximation.

En utilisant les équations de champ du cas intérieur de la théorie pentadimensionnelle, F. Hennequin (4) a établi, en première approximation, les équations de mouvement de particules chargées. Il semble que l'ordre du premier terme des développements limités de γ_{04} et γ_{0A} donné par F. Hennequin doive être modifié. Avec cette modification, je trouve que

les équations de mouvement en première approximation sont les mêmes dans les deux méthodes.

D'après la forme des équations (1) obtenues, nous devrons pousser les calculs à une approximation supérieure.

(1) EINSTEIN, INFELD et HOFFMANN, *Ann. Math.*, 41, 1940, p. 455-464. *Cf.* aussi PHAM TAN HOANG, *Thèse*, Paris, 1957.

(2) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, Masson, Paris, p. 180-182.

(3) Notations : $r_q = \sqrt{(x^1 - \underset{q}{\xi}^1)^2 + (x^2 - \underset{q}{\xi}^2)^2 + (x^3 - \underset{q}{\xi}^3)^2}$; $\underset{q}{\xi}^M$, coordonnées de la $q^{\text{ème}}$ particule; $\beta_q = e_q^2/m_q$; $\tilde{\partial}_A(1/r_q) = [\partial_A(1/r_q)]_{x^M = \underset{q}{\xi}^M}$; A, M = 1, 2, 3.

(4) F. HENNEQUIN, *Thèse*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

RELATIVITÉ. — *Sur la métrique asymétrique.*
Note de M. **Rudolphe Bkouche**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit, à partir d'une étude générale, des propriétés de la métrique asymétrique, indépendantes de la dimension. On retrouve une relation établie dans le cas particulier de l'espace R^4 par une méthode qui fait intervenir explicitement la dimension 4 (5).

A. E étant un espace vectoriel de dimension n sur R, une métrique sur E est définie par une forme bilinéaire $g(x, y)$.

On définit alors l'application linéaire associée g de E dans E* par la relation

(1) $$g(x, y) = \langle gx, y \rangle.$$

L'application $(x, y) \rightarrow g(y, x)$ définit une forme bilinéaire : forme bilinéaire transposée de $g(x, y)$ que nous noterons $\tilde{g}$:

(2) $$\tilde{g}(x, y) = g(y, x).$$

On définit alors l'application linéaire associée $\tilde{g}$ de E dans E* et la relation (2) permet d'énoncer

Théorème. — *L'application $\tilde{g}$ est l'application transposée de g.*

En particulier g et $\tilde{g}$ sont de même rang (1).

B. Étant donné deux espaces vectoriels E et F de dimension n, et deux formes bilinéaires respectivement définies sur E et F, nous dirons qu'elles sont équivalentes s'il existe un isomorphisme f de E sur F telle que, pour tout $x, y \in E$:

(3) $$\langle gx, y \rangle = \langle hfx, fy \rangle.$$

Une condition nécessaire et suffisante d'équivalence est qu'il existe f tel que

(4) $$g = {}^t f h f,$$

où ${}^t f$ est l'isomorphisme transposé de f.

C. Si g est un isomorphisme de E sur E* (c'est-à-dire de rang n), on définit l'application réciproque $\overset{-1}{g}$ de E* sur E, on définit ainsi une forme bilinéaire sur E* : forme duale (ou inverse) (2).

On peut définir la forme transposée de $\overset{-1}{g}(u, v)$ et l'application linéaire associée $\tilde{\overset{-1}{g}}$.

D'autre part, si g est de rang n, $\tilde{g}$ est de rang n et l'on peut définir $\overset{-1}{\tilde{g}}$, on a alors le théorème suivant :

Théorème. — *Si g est de rang n, on a la relation*

(5) $$\tilde{\overset{-1}{g}} = \overset{-1}{\tilde{g}}.$$

Démonstration. — On a

$$\langle gx, y\rangle = \langle \tilde{g}y, x\rangle,$$
$$\langle gx, y\rangle = \langle gx, \overset{-1}{g} g y\rangle,$$
$$\langle \tilde{g}y, x\rangle = \langle \tilde{g}y, \overset{-1}{g} g x\rangle = \langle gx, \widetilde{\overset{-1}{g}}\tilde{g}y\rangle,$$

donc

$$\forall x, y, \qquad \langle gx, y\rangle = \langle gx, \widetilde{\overset{-1}{g}}\tilde{g}y\rangle.$$

donc

$$\widetilde{\overset{-1}{g}}\tilde{g} = I \qquad \text{(identité de E)}$$

et

$$\widetilde{\overset{-1}{g}} = \overset{-1}{\tilde{g}},$$

enfin nous avons la relation triviale

$$\langle gx, y\rangle = \langle \tilde{g}y, \overset{-1}{\tilde{g}}\tilde{g}x\rangle,$$

d'où

THÉORÈME. — *Les formes bilinéaires* $g(x, y)$ *sur* E *et* $\overset{-1}{\tilde{g}}(u, v)$ *sur* E* *sont équivalentes.*

D. Nous dirons qu'une forme bilinéaire $g(x, y)$ est :
symétrique si l'on a $g = \tilde{g}$;
antisymétrique si l'on a $g = -\tilde{g}$;
asymétrique dans tous les autres cas.
On peut mettre g sous la forme

(6) $$g = h + k,$$

on a alors

(7) $$h = \frac{1}{2}(g + \tilde{g}), \qquad k = \frac{1}{2}(g - \tilde{g}),$$

ce qui montre l'existence et l'unicité de la décomposition (6) : décomposition canonique.

Remarque. — Si g est de rang n, h et k ne sont pas nécessairement de rang n, lorsque h est de rang n, nous dirons que $g(x, y)$ est une forme bilinéaire régulière [3].

E. Soit $g(x, y)$ une forme bilinéaire de rang n, on a les décompositions canoniques

(8) $$g = h + k, \qquad \overset{-1}{g} = l + m,$$

où h et l sont symétriques, k et m sont antisymétriques.

On a les relations

$$g\overset{-1}{g} = I^*, \qquad \overset{-1}{g}g = I,$$

où I est l'application identique de E, I* l'application identique de E*, ce qui donne, compte tenu de (8),

(9) $$hl + km = I^*, \qquad lh + mk = I,$$

(10) $$hm + kl = 0, \qquad mh + lk = 0.$$

D'autre part on a les relations triviales ([4])

$$g = g\overset{-1}{\tilde{g}}\tilde{g} = \tilde{g}\overset{-1}{\tilde{g}}g, \qquad \tilde{g} = g\overset{-1}{g}\tilde{g} = \tilde{g}\overset{-1}{g}g,$$

d'où, par symétrisation et antisymétrisation,

(11) $$h = gl\tilde{g} = \tilde{g}lg, \qquad k = -gm\tilde{g} = -\tilde{g}mg,$$

de même

$$\overset{-1}{g} = \overset{-1}{g}\tilde{g}\overset{-1}{\tilde{g}} = \overset{-1}{\tilde{g}}\tilde{g}\overset{-1}{g}, \qquad \overset{-1}{\tilde{g}} = \overset{-1}{g}g\overset{-1}{\tilde{g}} = \overset{-1}{\tilde{g}}g\overset{-1}{g},$$

d'où, par symétrisation et antisymétrisation,

(12) $$l = \overset{-1}{g}h\overset{-1}{\tilde{g}} = \overset{-1}{\tilde{g}}h\overset{-1}{g}, \qquad m = -\overset{-1}{g}k\overset{-1}{\tilde{g}} = -\overset{-1}{\tilde{g}}k\overset{-1}{g},$$

on en déduit immédiatement :

Théorème. — *a. l et h sont de même rang; b. m et k sont de même rang.*

Corollaire 1. — *Si $g(x, y)$ est une forme bilinéaire régulière, alors $\overset{-1}{g}(u, v)$ est une forme bilinéaire régulière et réciproquement.*

Lorsque g est régulier, on obtient à partir des relations (11) *et* (12), *et compte tenu de* (8), (9) *et* (10), *les relations suivantes :*

(13) $$\overset{-1}{h} = l - m\overset{-1}{l}m, \qquad \overset{-1}{l} = h - k\overset{-1}{h}k,$$

ces dernières relations correspondent aux relations (1.20 *s*) *et* (1.21 *s*) *obtenues par M.-A. Tonnelat, dans le cas de quatre dimensions* ([5]). *La démonstration de ces relations repose sur le calcul préalable de* dét $(g_{\alpha\beta})$ *en fonction de* $\gamma_{\alpha\beta}$ *et* $\varphi_{\alpha\beta}$ *d'une part, de* $h^{\alpha\beta}$ *et* $f^{\alpha\beta}$ *d'autre part, calcul valable pour* $n = 4$.

Corollaire 2. — *Si $g(x, y)$ est une forme bilinéaire régulière, les quatre formes bilinéaires $h(x, y)$, $\overset{-1}{l}(x, y)$, $\overset{-1}{h}(u, v)$, $l(u, v)$ sont équivalentes; en particulier, elles ont même signature.*

(1) Bourbaki, *Algèbre*, chap. II, § 4, nº 9.

(2) Bourbaki, *Algèbre*, chap. IX, § 1, nº 7.

(3) $g(x, y)$ régulier correspond à la métrique de première espèce de V. Hlavaty. *Cf.* V. Hlavaty, *J. Rat. Mech. and Analysis*, 1, 1952, p. 539.

(4) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, Livre II, chap. V, relations (71.3) à (71.6).

(5) M.-A. Tonnelat, *La théorie du champ unifié d'Einstein*, Gauthier-Villars, Paris, 1955, chap. I et Note I.

N. B. — Dans (4) et (5), on utilise la notation indicielle, on retrouve ces résultats en posant les conventions de sommation suivantes :

$$g^{\alpha\lambda}g_{\beta\lambda} = g^{\lambda\alpha}g_{\lambda\beta} = \delta^{\alpha}_{\beta},$$
$$\{gx\}_{\alpha} = g_{\lambda\alpha}x^{\lambda}, \qquad \{\overset{-1}{g}u\}^{\alpha} = g^{\alpha\lambda}u_{\lambda}.$$

RELATIVITÉ. — *Sur l'utilisation du tenseur d'impulsion-énergie électromagnétique de Louis de Broglie* [1] *en électromagnétisme classique*. Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Extension de formules de S. Slansky [2] au cas où il y a polarisations. Remarque sur la densité de spin [1], [3], du champ électromagnétique.

On sait que le tenseur inertial de la théorie du photon de L. de Broglie [1] diffère du tenseur de Maxwell tout en lui étant intégralement équivalent. S. Slansky [2] a montré que ce tenseur se laisse avantageusement introduire en électromagnétisme classique.

Introduisons, pour simplifier l'écriture, l'opérateur

(1) $$[\partial^i] = \overrightarrow{\partial^i} - \overleftarrow{\partial^i},$$

différence entre les opérateurs différentiels partiels agissant vers la droite et vers la gauche ($i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$; $x_4 = ict$). Minkowski [4] a établi la formule générale

(2) $$f^i = \partial_j M^{ij} + \frac{1}{4} H^{kl}[\partial^i] B_{kl},$$

où f^i désigne la densité de force de Lorentz, H^{kl} et B^{kl} les tenseurs champ magnétique-induction électrique et induction magnétique-champ électrique, et M^{ij} le tenseur de Maxwell

(3) $$M^{ij} = -B^{ik}H^j{}_k + \frac{1}{4} B^{kl}H_{kl}\delta^{ij}.$$

On peut également [5] déduire des équations du champ la formule

(4) $$f^i = \partial_j N^{ij} + \frac{1}{2} A^k[\partial^i] j_k,$$

avec

(5) $$N^{ik} = A^i j^k - \frac{1}{2} A^l j_l \delta^{ik};$$

A^k et j^k désignent, bien entendu, le potentiel et la densité de courant. Le fait que le «tenseur élastique» N^{ij} ne soit pas invariant de jauge est sans importance, car tout tenseur élastique du champ n'est défini qu'à un tenseur additif près de divergence nulle.

La Note de Slansky [2] nous suggère d'introduire un troisième « tenseur élastique », celui de la théorie du photon de L. de Broglie

(6) $$S^{ij} = -\frac{1}{2} A_l [\partial^i] H^{jl},$$

dont la divergence sur j s'écrit

(7) $$\partial_j S^{ij} = \frac{1}{2} A_l [\partial^i] j^l - \frac{1}{4} H_{kl} [\partial^i] B^{kl}.$$

Rapprochant (2), (4) et (7), il vient

(8) $$\partial_j (M^{ij} - N^{ij} - S^{ij}) = 0.$$

Calculons la densité de couple pondéromoteur $S^{\check{ij}} = S^{ij} - S^{ji}$ liée au tenseur « élastique » S^{ij}.

Compte tenu des équations de Maxwell-Lorentz, il vient, la somme $\sum$ s'entendant par permutation circulaire,

(9) $$2 S^{\check{ij}} + N^{\check{ij}} - M^{\check{ij}} = - \partial_k \sum A^k H^{ij};$$

dans le vide, $N^{\check{ij}} = M^{\check{ij}} = 0$: la formule se réduit à celle valable en théorie du photon de L. de Broglie; $1/2 \sum A^k H^{ij}$ est la densité de spin de L. de Broglie. Dans le cas général, la formule (9) équivaut à une formule de E. Henriot ([3]), ([5]), mais l'introduction du tenseur S^{ij} en rend l'écriture plus élégante, en même temps qu'elle rend superflue la considération de toute densité de spin autre que celle de L. de Broglie.

Notons les valeurs des trois traces

(10) $$M_i^i = 0, \qquad N_i^i = - A^k j_k, \qquad S_i^i = \frac{1}{2} A^k j_k - \frac{1}{4} H^{kl} B_{kl}.$$

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) L. DE BROGLIE, *La Mécanique ondulatoire du photon*, Paris, 1940, p. 185-192; *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Paris, 1949, p. 42-44.

(2) S. SLANSKY, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1103.

(3) E. HENRIOT, *Les couples de radiation et les moments électromagnétiques*, Paris, 1936.

(4) H. MINKOWSKI, *Gott. Nachr.*, 1908, p. 53 ou *Math. Ann.*, 68, 1910, p. 472.

(5) O. COSTA DE BEAUREGARD, *La théorie de la relativité restreinte*, Paris, 1949, p. 82-86.

RELATIVITÉ. — *Sur la quantification du champ de gravitation pour un espace-temps à courbure constante.* Note (*) de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Georges Darmois.

Conditions de commutation dans l'espace-temps de Minkowski. Introduction de propagateurs tensoriels dans un espace-temps d'Einstein. Conditions de commutation pour un espace-temps à courbure constante.

1. J'ai montré antérieurement [1] comment le champ de gravitation peut être décrit par un tenseur H admettant le type de symétrie d'un tenseur de courbure et satisfaisant aux équations analogues aux équations de Maxwell :

$$(1.1)\qquad S\nabla_\varepsilon H_{\alpha\beta,\gamma\delta}=0,\qquad \nabla_\gamma H_{\alpha\beta,\gamma\delta}=0,$$

où S désigne la sommation après permutation circulaire sur les indices γ, δ, ε. J'ai indiqué [1] pour l'espace-temps de Minkowski un procédé de quantification de ce champ. Les conditions écrites comportent une erreur matérielle [2] et doivent être lues :

$$(1.2)\qquad \left[a^{-A}\left(i, j, \vec{l}\right), a^{B}\left(h, k, \vec{l'}\right)\right]=\frac{\bar{h}}{i}A\,\delta_{AB}(\delta_{ih}\delta_{jk}+\delta_{ik}\delta_{jh}-\delta_{ij}\delta_{hk})\,\delta_\Omega\left(\vec{l}, \vec{l'}\right).$$

Désignons par $A^{(0)}_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ l'opérateur différentiel du second ordre sur les scalaires défini, relativement à un repère orthonormé de l'espace-temps de Minkowski, par

$$A^{(0)}_{\alpha\beta,\gamma\delta}=\eta_{\alpha\gamma}\,\partial_\beta\,\partial_\delta+\eta_{\beta\delta}\,\partial_\alpha\,\partial_\gamma-\eta_{\alpha\delta}\,\partial_\beta\,\partial_\gamma-\eta_{\beta\gamma}\,\partial_\alpha\,\partial_\delta$$

De (1.2) il résulte que, pour $\vec{x}$, $\vec{x}'$ appartenant à l'espace-temps de Minkowski, le champ H étudié se trouve astreint aux relations de crochet :

$$(1.3)\qquad \left[H_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\vec{x}), H_{\lambda\mu,\nu\rho}(\vec{x}')\right]=\frac{\bar{h}}{i}\left(A^{(0)}_{\alpha\beta,\lambda\mu}A^{(0)}_{\gamma\delta,\nu\rho}+A^{(0)}_{\gamma\delta,\lambda\mu}A^{(0)}_{\alpha\beta,\nu\rho}-A^{(0)}_{\alpha\beta,\gamma\delta}A^{(0)}_{\lambda\mu,\nu\rho}\right)D(\vec{x}-\vec{x}'),$$

où toutes les dérivations portent sur $\vec{x}$ et où D est le propagateur scalaire de Jordan-Pauli.

2. Pour un espace-temps V_4 satisfaisant aux équations d'Einstein :

$$(2.1)\qquad R_{\alpha\beta}=\lambda g_{\alpha\beta},$$

la quantification du champ H satisfaisant à (1.1) nous conduit à introduire différents propagateurs définis de la manière suivante :

a. Nous considérons les deux solutions élémentaires [3] à supports dans les deux demi-conoïdes satisfaisant

$$(2.2)\qquad \Delta K^{(0)\pm}+(\mu-\lambda)K^{(0)\pm}\equiv-\nabla^\gamma\nabla_\gamma K^{(0)\pm}+(\mu-\lambda)K^{(0)\pm}=\delta(x, x')\qquad(\mu=\text{Cte}),$$

ainsi que le propagateur biscalaire correspondant $K^{(0)}=K^{(0)+}-K^{(0)-}$ antisymétrique en x et x'.

Pour $\mu = \lambda$, nous retrouvons le propagateur $G^{(0)}$ d'ordre o introduit précédemment [3].

b. Nous considérons de même les deux solutions élémentaires $K^{(1)\pm}_{\alpha\lambda'}$, à supports dans les deux demi-conoïdes, satisfaisant

(2.3) $$(\Delta K^{(1)\pm})_{\alpha\lambda'} + (\mu - \lambda) K^{(1)\pm}_{\alpha\lambda'} \equiv - \nabla^\gamma \nabla_\gamma K^{(1)\pm}_{\alpha\lambda'} + \mu K^{(1)\pm}_{\alpha\lambda'} = t_{\alpha\lambda'} \overline{\delta}(x, x')$$

ainsi que le propagateur $K^{(1)} = K^{(1)+} - K^{(1)-}$ correspondant.

c. Si $L_{\alpha\beta}$ est un tenseur *symétrique*, nous définissons l'opérateur auto-adjoint Δ sur L par

$$(\Delta L)_{\alpha\beta} = - \nabla^\gamma \nabla_\gamma L_{\alpha\beta} + R_\alpha{}^\rho L_{\rho\beta} + R_\beta{}^\rho L_{\alpha\rho} - 2 R_\alpha{}^\rho{}_{,\beta}{}^\sigma L_{\rho\sigma},$$

$K^{(2)\pm}_{\alpha\beta,\lambda'\mu'}$ étant tenseur d'ordre 2 symétrique en x et tenseur d'ordre 2 symétrique en x', nous sommes ainsi conduits à introduire les deux solutions élémentaires $K^{(2)\pm}_{\alpha\beta,\lambda'\mu'}$, à supports dans les deux demi-conoïdes, satisfaisant

(2.4) $$(\Delta K^{(2)\pm})_{\alpha\beta,\gamma'\mu'} + (\mu - \lambda) K^{(2)\pm}_{\alpha\beta,\lambda'\mu'} = (t_{\alpha\lambda'} t_{\beta\mu'} + t_{\alpha\mu'} t_{\beta\lambda'}) \overline{\delta}(x, x').$$

soit explicitement

$$- \nabla^\gamma \nabla_\gamma K^{(2)\pm}_{\alpha\beta,\lambda'\mu'} - 2 R_\alpha{}^\rho{}_{,\beta}{}^\sigma K^{(2)\pm}_{\rho\sigma,\lambda'\mu'} + (\mu + \lambda) K^{(2)\pm}_{\alpha\beta,\lambda'\mu'} = (t_{\alpha\lambda'} t_{\beta\mu'} + t_{\alpha\mu'} t_{\beta\lambda'}) \overline{\delta}(x, x').$$

Si $K^{(2)} = K^{(2)+} - K^{(2)-}$ est le propagateur correspondant, on établit par des raisonnements identiques à ceux de [3] les deux identités

(2.5) $$K^{(2)\alpha}{}_{\alpha,\lambda'\mu'} = 2 g_{\lambda'\mu'} K^{(0)}$$

et

(2.6) $$\nabla^{\mu'} K^{(2)}_{\alpha\beta,\lambda'\mu'} = - (\nabla_\alpha K^{(1)}_{\beta\lambda'} + \nabla_\beta K^{(1)}_{\alpha\lambda'}).$$

3. *Supposons dans la suite que* V_4 *soit un espace à courbure constante.*

$$R_{\alpha\beta,\gamma\delta} = P(g_{\alpha\gamma} g_{\beta\delta} - g_{\alpha\delta} g_{\beta\gamma}) \qquad (\lambda = 3P).$$

$H_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ étant un tenseur ayant les symétries du tenseur de courbure, proposons-nous de quantifier le système des équations de champ (1.1) conformément au paragraphe 1 et à [4]. Introduisons l'opérateur différentiel en x sur les fonctions scalaires

$$A_{\alpha\beta,\gamma\delta} = g_{\alpha\gamma} \nabla_\beta \nabla_\delta + g_{\beta\delta} \nabla_\alpha \nabla_\gamma - g_{\alpha\delta} \nabla_\beta \nabla_\gamma - g_{\beta\gamma} \nabla_\alpha \nabla_\delta + 2 R_{\alpha\beta,\gamma\delta} Id.$$

a. On vérifie aisément que, quelle que soit la fonction scalaire K :

(3.1) $$S \nabla_\varepsilon (A_{\alpha\beta,\gamma\delta} K) = 0.$$

b. On établit de même que

(3.2) $$\nabla^\gamma (A_{\alpha\beta,\gamma\delta} K) = g_{\alpha\delta} \nabla_\beta (\Delta K - 4PK) - g_{\beta\delta} \nabla_\alpha (\Delta K - 4PK).$$

4. Si $L_{\alpha\beta}$ est un tenseur symétrique arbitraire, considérons l'opérateur défini sur L par

$$B_{\alpha\beta,\gamma\delta} L = (\nabla_\gamma \nabla_\alpha + P g_{\gamma\alpha}) L_{\beta\delta} + (\nabla_\delta \nabla_\beta + P g_{\delta\beta}) L_{\alpha\gamma} - (\nabla_\delta \nabla_\alpha + P g_{\delta\alpha}) L_{\beta\gamma} - (\nabla_\gamma \nabla_\beta + P g_{\gamma\beta}) L_{\alpha\delta}.$$

On vérifie à l'aide de l'identité de Ricci que $B_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ présente les symétries d'un tenseur de courbure et satisfait quel que soit L :

$$(4.1) \qquad S\nabla_{\varepsilon}(B_{\alpha\beta,\gamma\delta}L)=0.$$

Nous sommes ainsi conduits à adopter pour relations de commutation sur H les relations suivantes :

$$(4.2) \qquad \boxed{[H_{\alpha\beta,\gamma\delta}(x),\, H_{\lambda'\mu',\nu'\rho'}(x')]=\frac{\hbar}{i}(B_{\alpha\beta,\gamma\delta}B_{\lambda'\mu',\nu'\rho'}K^{(2)}-A_{\alpha\beta,\gamma\delta}A_{\lambda'\mu',\nu'\rho'}K^{(0)})}$$

où $K^{(0)}$ et $K^{(2)}$ sont, pour $\mu=-3P$, les propagateurs définis au paragraphe 2 *a* et *c*. Il est clair que pour $P=0$ ces relations se réduisent à celles rappelées au paragraphe 1 [car $K^{(0)}=D$ et $K^{(2)}_{\alpha\beta,\lambda\mu}=(\eta_{\alpha\lambda}\eta_{\beta\mu}+\eta_{\beta\lambda}\eta_{\alpha\mu})D$].

D'après (3.1) et (4.1) le second membre de (4.2) satisfait, quels que soient les tenseurs $K^{(2)}$ et $K^{(0)}$ au premier groupe des équations de champ. Un calcul un peu long utilisant les identités (2.5) et (2.6) montre que, pour le choix indiqué des propagateurs, *il satisfait rigoureusement au second groupe par compensation des termes provenant de* $K^{(2)}$ *et* $K^{(0)}$.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 433.

(2) LICHNEROWICZ, *Ondes et radiations électromagnétiques et gravitationnelles* (*Annali di Matem.*) (sous presse).

(3) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1329.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Généralisation des équations d'Einstein correspondant à l'hypothèse d'une masse non nulle pour le graviton.* Note de M. **Philippe Droz-Vincent**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'analogie entre gravitation et électromagnétisme est obtenue par l'introduction d'un potentiel symétrique $A^{\mu\nu}$. Le formalisme ainsi développé permet de compléter les équations d'Einstein par un terme de masse.

1. *Approche euclidienne d'une métrique.* — Soit V_n une variété différentielle à n dimensions, de classe (C_2, C_4), munie d'une métrique riemannienne

$$d\sigma^2 = \gamma_{\mu\nu}\, dx^\mu\, dx^\nu.$$

Considérons de plus un champ de tenseurs symétriques covariants $\overline{\gamma}_{\mu\nu}$ tel que

$$d\overline{\sigma}^2 = \overline{\gamma}_{\mu\nu}\, dx^\mu\, dx^\nu$$

définisse une métrique euclidienne. Nous dirons que $\overline{\gamma}_{\mu\nu}$ est une approche euclidienne de $\gamma_{\mu\nu}$. Les quantités formées à l'aide de $\overline{\gamma}_{\mu\nu}$ seront surmontées d'une barre, on définira $\overline{\gamma}^{\mu\nu}$ par

$$\overline{\gamma}^{\mu\nu}\,\overline{\gamma}_{\mu\rho} = \delta^\nu{}_\rho. \tag{1}$$

En utilisant les densités $\Gamma^{\mu\nu} = \sqrt{|\gamma|}\,\gamma^{\mu\nu}$ et $\overline{\Gamma}^{\mu\nu} = \sqrt{|\overline{\gamma}|}\,\overline{\gamma}^{\mu\nu}$ on peut poser

$$\Gamma^{\mu\nu} = \overline{\Gamma}^{\mu\nu} - \mathcal{A}^{\mu\nu} \tag{2}$$

et à partir de la densité $\mathcal{A}^{\mu\nu}$ définir le potentiel

$$A^{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{|\gamma|}}\,\mathcal{A}^{\mu\nu} \tag{3}$$

qui dépend évidemment de l'approche euclidienne choisie. D'autre part on peut écrire

$$\Gamma_\alpha{}^\gamma{}_\beta = \overline{\Gamma}_\alpha{}^\gamma{}_\beta + R_{\alpha\beta}{}^\gamma, \tag{4}$$

où $R_{\alpha\beta}{}^\gamma$ est un tenseur qui, lui aussi, n'est défini que par rapport à une approche euclidienne. En vertu de (3), $\gamma^{\mu\nu}$ et $A^{\mu\nu}$ sont liés par

$$\gamma^{\mu\nu} = \sqrt{\left|\frac{\overline{\gamma}}{\gamma}\right|}\,\overline{\gamma}^{\mu\nu} - A^{\mu\nu}. \tag{5}$$

Il est commode de poser

$$A_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\alpha}\,\gamma_{\nu\beta}\,A^{\alpha\beta}, \qquad A = \gamma^{\mu\nu}\,A_{\mu\nu},$$
$$R_\alpha{}^{\beta\gamma} = \gamma^{\beta\mu}\,R_{\alpha\mu}{}^\gamma.$$

La seule relation qu'on puisse écrire entre $A^{\mu\nu}$ et $R_{\alpha\beta}{}^\gamma$ est celle qui exprime la nullité de la courbure segmentaire. En écrivant que

$$\nabla_\alpha\,\Gamma^{\mu\nu} = 0$$

et moyennant (2), on obtient

(6) $$\nabla_\alpha A^{\mu\nu} = R_\alpha{}^{\mu\nu} + R_\alpha{}^{\nu\mu} + R_{\alpha\beta}{}^{\mu} A^{\beta\nu} + R_{\alpha\beta}{}^{\nu} A^{\beta\mu},$$

c'est-à-dire

(6′) $$\overline{\nabla}_\alpha A^{\mu\nu} = R_\alpha{}^{\mu\nu} + R_\alpha{}^{\nu\mu}.$$

Par contraction il vient, à partir de (4)

(7) $$R_{\alpha\mu}{}^{\alpha} = \partial_\mu \operatorname{Log} \sqrt{\left|\frac{\gamma}{\overline{\gamma}}\right|}.$$

D'après (4) et en employant un système de coordonnées rectilignes pour $\overline{\gamma}_{\mu\nu}$, on trouve

(8) $$\begin{cases} R^\lambda{}_{\mu\nu\rho} = \nabla_\nu R_{\mu\rho}{}^{\lambda} - \nabla_\rho R_{\mu\nu}{}^{\lambda} + R_{\mu\nu}{}^{\alpha} R_{\rho\alpha}{}^{\lambda} - R_{\mu\rho}{}^{\alpha} R_{\nu\alpha}{}^{\lambda}, \\ R = \nabla_\lambda R_\mu{}^{\mu\lambda} - \nabla^\mu R_{\mu\lambda}{}^{\lambda} + R_{\mu\lambda}{}^{\alpha} R_\alpha{}^{\mu\lambda} - R_\mu{}^{\mu\alpha} R_{\lambda\alpha}{}^{\lambda}. \end{cases}$$

2. *Approche isotherme.* — Nous dirons que $\overline{\gamma}_{\mu\nu}$ est une approche euclidienne isotherme de $\gamma_{\mu\nu}$ s'il existe un système de coordonnées isothermes où $\overline{\gamma}_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu}$. (Les $\eta_{\mu\nu}$ prenant les valeurs minkowskiennes triviales.) La condition d'approche isotherme ainsi définie est équivalente à

(9) $$R_\alpha{}^{\alpha\beta} = 0.$$

L'hypothèse isotherme simplifie évidemment les formules qu'on obtient en contractant (6) et (6′), ainsi que l'expression de R.

3. *Le principe variationnel.* — Pour les calculs qui suivent l'hypothèse d'isothermie n'est pas nécessaire et nous envisageons une approche euclidienne quelconque.

En annulant la variation

$$\delta \int R\, \delta\tau = \int S_{\mu\nu}\, \delta\gamma^{\mu\nu}\, d\tau,$$

on obtiendrait l'équation d'Einstein, évidemment invariante par changement d'approche. L'approximation linéaire conduirait à une équation de Klein-Gordon sans terme de masse. En vue d'avoir une équation de Klein-Gordon avec terme de masse nous allons généraliser le lagrangien d'Einstein par l'addition d'une quantité en ε^2. La constante ε représente la masse du graviton.

Les variations considérées sont telles que $\delta\overline{\gamma}_{\mu\nu} = 0$, c'est pourquoi

(10) $$\delta \sqrt{\left|\frac{\overline{\gamma}}{\gamma}\right|} = \frac{1}{2} \sqrt{\left|\frac{\overline{\gamma}}{\gamma}\right|}\, \gamma_{\lambda\mu}\, \delta\gamma^{\lambda\mu}.$$

De (5) on déduit

(11) $$\delta A^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(A^{\alpha\beta} + \gamma^{\alpha\beta})\, \gamma_{\lambda\mu}\, \delta\gamma^{\lambda\mu} - \delta\gamma^{\alpha\beta}$$

et comme

$$\delta\gamma_{\alpha\beta} = -\gamma_{\alpha\lambda}\gamma_{\beta\mu}\, \delta\gamma^{\lambda\mu},$$

(12) $$\delta(A\, d\tau) = \left(\frac{n-2}{2}\gamma_{\mu\nu} - A_{\mu\nu}\right) \delta\gamma^{\mu\nu}\, d\tau.$$

Par suite de l'expression de $\delta d\tau$, on a

$$\delta[(A + n - 2)\,d\tau] = - A_{\mu\nu}\,\delta\gamma^{\mu\nu}\,d\tau.$$

On peut donc utiliser l'intégrale d'action

$$\text{(13)} \qquad I = \int \left(R + \frac{\varepsilon^2}{2}(A + n - 2) \right) d\tau$$

En annulant δI on obtient l'équation suivante, non invariante dans un changement d'approche

$$\text{(14)} \qquad S_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\varepsilon^2 A_{\mu\nu}.$$

A l'approximation linéaire on en déduirait une équation de Klein-Gordon avec terme de masse, c'est-à-dire non invariante de jauge.

Il est possible de remplacer I par un lagrangien équivalent, en effet dans un système de coordonnées rectilignes pour $\bar{\gamma}_{\mu\nu}$ l'expression de la quantité

$$\text{(15)} \qquad R' = \gamma^{\mu\rho}(R_{\mu\lambda}{}^{\alpha}\,R_{\rho\alpha}{}^{\lambda} - R_{\mu\rho}{}^{\alpha}R_{\lambda\alpha}{}^{\lambda})$$

se réduit à

$$R' = \gamma^{\mu\rho}(\Gamma_{\mu}{}^{\alpha}{}_{\lambda}\,\Gamma_{\rho}{}^{\lambda}{}_{\alpha} - \Gamma_{\mu}{}^{\alpha}{}_{\rho}\,\Gamma_{\lambda}{}^{\lambda}{}_{\alpha}$$

et l'on sait que

$$\delta \int R'\,d\tau = \int S_{\mu\nu}\,\delta\gamma^{\mu\nu}\,d\tau.$$

On peut donc remplacer R par R' dans I, ce qui élimine les dérivées de $R_{\alpha\beta}{}^{\mu}$ dans la nouvelle action I' obtenue.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le mouvement classique du rotateur relativiste.* Note de M. **Francis Halbwachs**, présentée par M. Louis de Broglie.

On exprime les lois connues du mouvement du corpuscule tournant relativiste en fonction d'un tétrapode $b_\mu^{(\xi)}$ relié à la vitesse et au moment angulaire. On fait apparaître le cas particulier important où le « balourd » est colinéaire à l'accélération et l'on détermine une condition de jauge qui rend le mouvement identique à celui de rotateur dit de Nakano.

On sait (¹) que le corpuscule tournant relativiste — tel qu'il est, par exemple, représenté par le modèle de la goutte de Bohm et Vigier (²) — est caractérisé, outre sa vitesse unitaire $\dot{Y}_\mu$, par un vecteur impulsion G_μ et un tenseur antisymétrique moment angulaire propre $S_{\mu\nu}$, obéissant aux équations bien connues (³)

$$\dot{G}_\mu = 0, \tag{1}$$

$$\dot{S}_{\mu\nu} = G_\mu \dot{Y}_\nu - G_\nu \dot{Y}_\mu. \tag{2}$$

Nous définirons à partir de $S_{\mu\nu}$ et $\dot{Y}_\nu$ un « tétrapode » de vecteurs $b_\mu^{(\xi)}$ ($\xi = 1, 2, 3, 4$) :

$$b_\mu^{(\xi)} b_\nu^{(\xi)} = \delta_{\mu\nu}, \qquad b_\mu^{(\xi)} b_\mu^{(\eta)} = \delta^{\xi\eta} \tag{3}$$

en choisissant $b_\mu^{(4)}$ et $b_\mu^{(3)}$ respectivement sur la vitesse unitaire et sur le spin, soit

$$\dot{Y}_\mu = ic\, b_\mu^{(4)}, \qquad s_\mu \equiv \frac{i}{2c} \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} \dot{Y}_\nu S_{\alpha\beta} = s_0 b_\mu^{(3)}$$

(s_0 est le module du spin) les deux autres vecteurs $b_\mu^{(1)}$, $b_\mu^{(2)}$ étant indéterminés dans l'hyperplan orthogonal à $b_\mu^{(3)}$, $b_\mu^{(4)}$. Si nous introduisons le « balourd » (¹) $t_\mu = S_{\mu\nu} b_\nu^{(4)}$ le moment angulaire (4) est

$$S_{\mu\nu} = s_0 (b_\mu^{(1)} b_\nu^{(2)} - b_\nu^{(1)} b_\mu^{(2)}) + t_\mu b_\nu^{(4)} - t_\nu b_\mu^{(4)}.$$

Ce système est encore largement indéterminé, d'une part, parce que les équations (1) et (2) ne font que 10 équations sur les 13 variables $\dot{Y}_\mu$, G_μ, $S_{\mu\nu}$, d'autre part parce que ces 13 variables, une fois déterminées, les deux vecteurs orthogonaux $b_\mu^{(1)}$, $b_\mu^{(2)}$ sont indéterminés dans leur plan, non seulement quant à leur jauge, mais quant à leur mouvement, puisque l'expression (4) ne dépend pas de leurs dérivées.

Si nous remplaçons dans (2) $S_{\mu\nu}$ par son expression (4), nous obtenons l'équation générale

$$\begin{aligned} ic(G_\mu b_\nu^{(4)} - G_\nu b_\mu^{(4)}) = {} & \dot{s}_0 (b_\mu^{(1)} b_\nu^{(2)} - b_\nu^{(1)} b_\mu^{(2)}) + s_0 (\dot{b}_\mu^{(1)} b_\nu^{(2)} - \dot{b}_\nu^{(1)} b_\mu^{(2)}) \\ & + s_0 (b_\mu^{(1)} \dot{b}_\nu^{(2)} - b_\nu^{(1)} \dot{b}_\mu^{(2)}) + \dot{t}_\mu b_\nu^{(4)} - \dot{t}_\nu b_\mu^{(4)} + t_\mu \dot{b}_\nu^{(4)} - t_\nu \dot{b}_\mu^{(4)}. \end{aligned} \tag{5}$$

Si nous contractons par $b_\nu^{(1)} b_\mu^{(2)}$, il vient

$$\dot{s}_0 = b_\nu^{(1)} b_\mu^{(2)} (\dot{b}_\nu^{(4)} t_\mu - \dot{b}_\mu^{(4)} t_\nu).$$

D'autre part, la contraction de (5) par $b_\nu^{(1)} b_\mu^{(4)}$, $b_\nu^{(2)} b_\mu^{(4)}$, $b_\nu^{(3)} b_\mu^{(4)}$ nous fournit les expressions des scalaires $G_\nu b_\nu^{(1)}$, $G_\nu b_\nu^{(2)}$, $G_\nu b_\nu^{(3)}$, que nous pouvons porter dans les trois équations obtenues en projetant (5) sur $b_\mu^{(1)}$, $b_\mu^{(2)}$, $b_\mu^{(3)}$ respectivement, ce qui donne

$$s_0 \dot{b}_\nu^{(2)} (\delta_{\mu\nu} - b_\mu^{(4)} b_\nu^{(4)}) = s_0 \dot{b}_\nu^{(1)} b_\nu^{(2)} b_\mu^{(1)} - \dot{s}_0 b_\mu^{(2)} + b_\nu^{(1)} (\dot{b}_\nu^{(4)} t_\mu - \dot{b}_\mu^{(4)} t_\nu),$$
$$s_0 \dot{b}_\nu^{(1)} (\delta_{\mu\nu} - b_\mu^{(4)} b_\nu^{(4)}) = s_0 \dot{b}_\nu^{(1)} b_\nu^{(2)} b_\mu^{(2)} - \dot{s}_0 b_\mu^{(1)} - b_\nu^{(2)} (\dot{b}_\nu^{(4)} t_\mu - \dot{b}_\mu^{(4)} t_\nu),$$
$$0 = - s_0 \dot{b}_\nu^{(1)} b_\nu^{(3)} b_\mu^{(2)} + s_0 \dot{b}_\nu^{(2)} b_\nu^{(3)} b_\mu^{(1)} + b_\nu^{(3)} (\dot{b}_\nu^{(4)} t_\mu - \dot{b}_\mu^{(4)} t_\nu).$$

Le tenseur $\dot{b}_\nu^{(4)} t_\mu - \dot{b}_\mu^{(4)} t_\nu$ étant partout en évidence, on voit qu'on obtiendra un cas de mouvement particulièrement simple en disposant de l'indétermination mentionnée de façon que ce tenseur soit nul : le balourd t_μ sera alors colinéaire à l'accélération $ic\, \dot{b}_\mu^{(4)}$:

(6) $$t_\mu \equiv S_{\mu\nu} b_\nu^{(4)} = I \dot{b}_\mu^{(4)}.$$

Or, c'est justement cette condition que nous avons rencontrée à partir d'un formalisme lagrangien, dans un article en cours de publication ([4]) où, avec MM. Hillion et Vigier, nous avons préparé sur une base classique la quantification de la toupie relativiste. Dans cet article, nous partions du fait ([1]) que la vitesse de rotation généralisée du tétrapode est $\omega_{\mu\nu} = \dot{b}_\mu^{(\xi)} b_\nu^{(\xi)}$, et nous prenions, par une généralisation évidente de la toupie sphérique non relativiste, pour expression du moment angulaire

(7) $$M_{\mu\nu} = I \omega_{\mu\nu} = I \dot{b}_\mu^{(\xi)} b_\nu^{(\xi)} \qquad (I = \text{Cte}),$$

expression tout à fait différente de (4). Les 13 équations (1), (2), (6) déterminent entièrement l'évolution des 13 variables $\dot{Y}_\mu$, G_μ, $S_{\mu\nu}$ et les équations précédentes deviennent ($s_0 = \text{Cte}$) :

(8) $$\dot{b}_\nu^{(2)} (\delta_{\mu\nu} - b_\mu^{(4)} b_\nu^{(4)}) = - \dot{b}_\nu^{(1)} b_\nu^{(2)} b_\mu^{(1)},$$

(9) $$\dot{b}_\nu^{(1)} (\delta_{\mu\nu} - b_\mu^{(4)} b_\nu^{(4)}) = \dot{b}_\nu^{(1)} b_\nu^{(2)} b_\mu^{(2)},$$

(10) $$\dot{b}_\nu^{(3)} (\delta_{\mu\nu} - b_\mu^{(4)} b_\nu^{(4)}) = 0 \qquad (\dot{b}_\nu^{(3)} \text{ est colinéaire à } b_\nu^{(4)}).$$

Comme l'opérateur $S_{\mu\nu} - b_\mu^{(4)} b_\nu^{(4)}$ projette sur l'espace propre, nous voyons que dans cet espace le vecteur $\vec{b}^{(3)}$ sera axe de rotation instantané, les vecteurs $\vec{b}^{(1)}$ et $\vec{b}^{(2)}$ tournant autour de lui avec une vitesse angulaire $\dot{b}_\nu^{(1)} b_\nu^{(2)}$, en général variable, et aussi indéterminée que les vecteurs $\dot{b}_\mu^{(1)}$ et $b_\mu^{(2)}$.

Formons maintenant, à partir des équations (8), (9), (10), (6), l'expression $I \dot{b}_\mu^{(\xi)} b_\nu^{(\xi)}$. On a, en multipliant respectivement par $I b_\nu^{(1)}$, $I b_\nu^{(2)}$, $I b_\nu^{(3)}$ et $b_\nu^{(4)}$:

$$I \dot{b}_\mu^{(\xi)} b_\nu^{(\xi)} = I \dot{b}_\lambda^{(1)} b_\lambda^{(2)} (b_\mu^{(2)} b_\nu^{(1)} - b_\mu^{(1)} b_\nu^{(2)}) + I b_\lambda^{(4)} (\dot{b}_\lambda^{(1)} b_\nu^{(1)} + \dot{b}_\lambda^{(2)} b_\nu^{(2)} + \dot{b}_\lambda^{(3)} b_\nu^{(3)}) b_\mu^{(4)} + t_\mu b_\nu^{(4)}.$$

Le second terme devient, compte tenu de (3) :

$$-\mathrm{I}\,\dot{b}_{\lambda}^{(4)}\left(b_{\lambda}^{(1)}b_{\nu}^{(1)}+b_{\lambda}^{(2)}b_{\nu}^{(2)}+b_{\lambda}^{(3)}b_{\nu}^{(3)}\right)b_{\mu}^{(4)}=-\mathrm{I}\,\dot{b}_{\nu}^{(4)}b_{\mu}^{(4)},$$

si bien qu'on a finalement

$$\mathrm{I}\,\dot{b}_{\mu}^{(\xi)}b_{\nu}^{(\xi)}=\mathrm{I}\,\dot{b}_{\lambda}^{(1)}b_{\lambda}^{(2)}\left(b_{\nu}^{(1)}b_{\mu}^{(2)}-b_{\mu}^{(1)}b_{\nu}^{(2)}\right)+t_{\mu}b_{\nu}^{(4)}-t_{\nu}b_{\mu}^{(4)}.$$

On voit que, pour que le moment angulaire $S_{\mu\nu}$ du corpuscule tournant régi par le système (1), (2), (6) prenne l'expression (7), il suffit de soumettre les deux vecteurs orthogonaux $b_{\mu}^{(1)}\,b_{\mu}^{(2)}$, indéterminés dans leur plan, à la condition $\mathrm{I}\left(\dot{b}_{\mu}^{(1)}\,b_{\mu}^{(2)}\right)=s_0$. Si nous voulons nous retrouver exactement dans le même cas que celui du « rotateur de Nakano » étudié dans notre article (4), il faudra supposer que le coefficient I reliant le balourd à l'accélération, soit une *constante*. Les vecteurs $b_{\mu}^{(1)}\,b_{\mu}^{(2)}$ seront alors astreints à tourner autour du spin d'un mouvement *uniforme* avec la vitesse angulaire

$$\boxed{\omega=\frac{s_0}{\mathrm{I}}.}$$

(1) HALBWACHS, *Théorie relativiste des fluides à spin*, Gauthier-Villars, Paris.
(2) BOHM et VIGIER, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1882.
(3) WEYSSENHOFF et RAABE, *Acta Phys. Pol.*, 9, 1947, p. 8.
(4) HALBWACHS, HILLION et VIGIER, à paraître prochainement dans *Nuovo Cimento*.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Quantification du mouvement du rotateur de Nakano.* Note de M. **Philippe Leruste**, présentée par M. Louis de Broglie.

La quantification du mouvement du rotateur de Nakano conduit à l'équation de Feynman et Gell-Mann.

Dans cette Note nous allons tenter de quantifier le mouvement du rotateur de Nakano (1), (2), (3) mobile dans un champ électromagnétique extérieur.

Pour un solide admettant une symétrie sphérique pour la densité de masse comme pour la densité de charge électrique, la mécanique newtonienne conduit à la fonction de Hamilton :

$$\mathrm{H} = \frac{1}{2m}\left(p_k - \frac{e}{c}\mathrm{A}_k\right)^2 + \frac{1}{2\mathrm{I}}\left(\mathrm{S}_k - \lambda\frac{e\mathrm{I}}{2mc}\mathrm{H}_k\right)^2,$$

où

I est le moment d'inertie du solide;

λ le coefficient gyromagnétique;

S_k le moment cinétique au centre de gravité du solide.

L'hamiltonien de la Mécanique relativiste qui y correspond est

$$\mathrm{H} = \frac{1}{2m}\left(p_\mu - \frac{e}{c}\mathrm{A}_\mu\right)\left(p^\mu - \frac{e}{c}\mathrm{A}^\mu\right) - \frac{1}{4\mathrm{I}}\left(\mathrm{S}_{\mu\nu} - \lambda\frac{e\mathrm{I}}{2mc}\mathrm{H}_{\mu\nu}\right)\left(\mathrm{S}^{\mu\nu} - \lambda\frac{e\mathrm{I}}{2m}\mathrm{H}^{\mu\nu}\right) - \mathrm{A},$$

le changement de signe correspond à la métrique (+ — — —) qui est adoptée; A est une constante qui ne change pas les équations du mouvement.

Pour quantifier cette équation nous admettrons, comme l'ont déjà fait Krammers (4) et Bopp et Haag (5) qu'au moment cinétique interne $\mathrm{S}_{\mu\nu}$ doit correspondre un opérateur qui admette les mêmes relations de commutation que le moment cinétique orbital $\mathrm{L}_{\mu\nu}$:

$$\mathrm{L}_{\mu\nu} = i\hbar(x_\mu\,\partial_\nu - x_\nu\,\partial_\mu),$$

les nombres λ, μ, ν, ρ étant différents entre eux dans les relations suivantes :

$$[\mathrm{L}_{\mu\nu},\ \mathrm{L}_{\rho\sigma}] = 0,$$
$$[\mathrm{L}_{\lambda\mu},\ \mathrm{L}_{\lambda\nu}] = i\hbar\mathrm{L}_{\mu\nu},$$
$$[\mathrm{L}_{\lambda\mu},\ \mathrm{L}_{\lambda\mu}] = 0.$$

Soit la matrice $\sigma^{\mu\nu} = i/2\ (\gamma_\mu\gamma_\nu - \gamma_\nu\gamma_\mu)$ (les γ_μ étant les matrices de von Neumann correspondant à la représentation d'un spin 1/2, seul cas que nous considérerons ici) on a les relations de commutation suivantes :

$$[\sigma_{\mu\nu},\ \sigma_{\rho\sigma}] = 0,$$
$$[\sigma_{\lambda\mu},\ \sigma_{\lambda\nu}] = 2i\sigma_{\mu\nu},$$
$$[\sigma_{\lambda\mu},\ \sigma_{\lambda\mu}] = 0.$$

L'opérateur $S_{\mu\nu} = \hbar/2\, \sigma_{\mu\nu}$ admet donc les mêmes relations de commutation que les moments cinétiques orbitaux.

Nous les prendrons pour opérateurs moment cinétique interne ([4]), ([5]). En tenant compte de $S_{\mu\nu} S^{\mu\nu} = 6$:

$$H_{op} = \frac{1}{2m}\left(p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right)\left(p^\mu - \frac{e}{c}A^\mu\right) + \lambda \frac{e\hbar}{8mc}\sigma^{\mu\nu}F_{\mu\nu} - \left(\frac{6\hbar^2}{8I} + A\right) - \frac{\lambda^2 e^2 I}{16 m^2 c^2} F_{\mu\nu}F^{\mu\nu}.$$

Or l'équation de Feymann-Gell Mann ([6]) admet pour hamiltonien :

$$G_{op} = \frac{1}{2m}\left(p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right)\left(p^\mu - \frac{e}{c}A^\mu\right) + \frac{e\hbar}{4mc}\sigma^{\mu\nu}F_{\mu\nu} - \frac{1}{2}mc^2.$$

Ces deux opérateurs sont très voisins moyennant l'identification :

$\lambda = 2$ (ce qui est un résultat classique),

$$A = \frac{1}{2}mc^2 - \frac{3}{4}\frac{\hbar^2}{I}.$$

A un terme près la quantification du rotateur de Nakano nous a donc conduit à l'équation de Feynmann et Gell Mann. On sait que celle-ci est équivalente à l'équation de Dirac.

(1) NAKANO, *Progress of theoretical Physics*, 15, 1956, p. 333.
(2) DE BROGLIE, HILLION et VIGIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2255.
(3) HALBWACHS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2293.
(4) KRAMERS, *Pieter Zeeman*, 1935, p. 403.
(5) BOPP et HAAG, *Z. Naturf.*, 5 *a*, 1950, p. 644.
(6) FEYNMANN et GELL MANN, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 193.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul du rayonnement de freinage d'une particule extrême-relativiste par la méthode des processus quasi réels.* Note (*) de M. **Paul Kessler**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous montrons comment la méthode des processus quasi réels permet de relier la section efficace de rayonnement de freinage d'un fermion extrême-relativiste à la section efficace de diffusion élastique. Notre résultat est identique à celui qu'on obtiendrait par un calcul d'approximation à partir de la formule de Bethe et Heitler pour le rayonnement de freinage.

Dans une Note précédente [1], nous avons exposé une nouvelle méthode de calcul pour les processus représentés par des diagrammes de Feynman comportant un vertex du type indiqué par la figure 1, où la particule entrante et sortante est extrême-relativiste ($E, E' \gg m$).

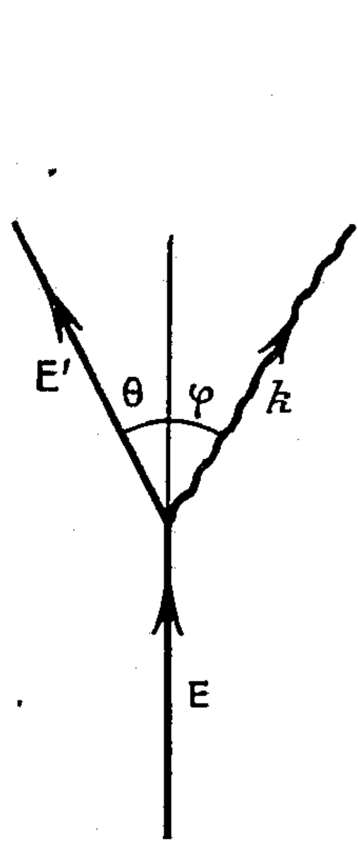
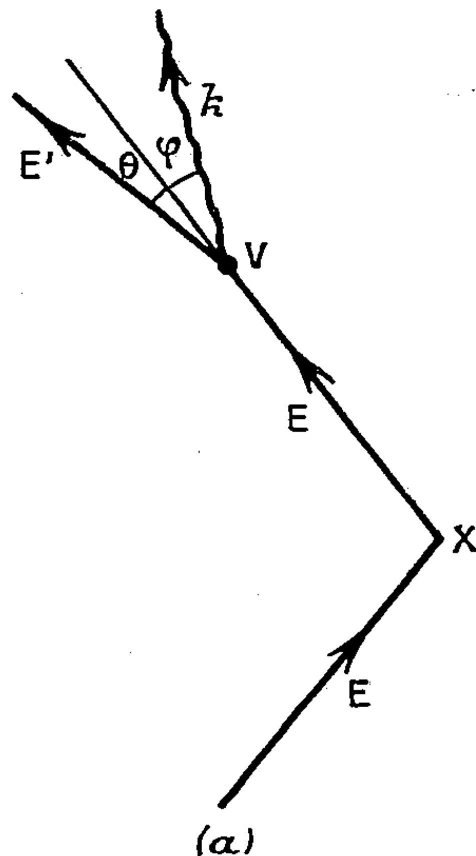


Fig. 1



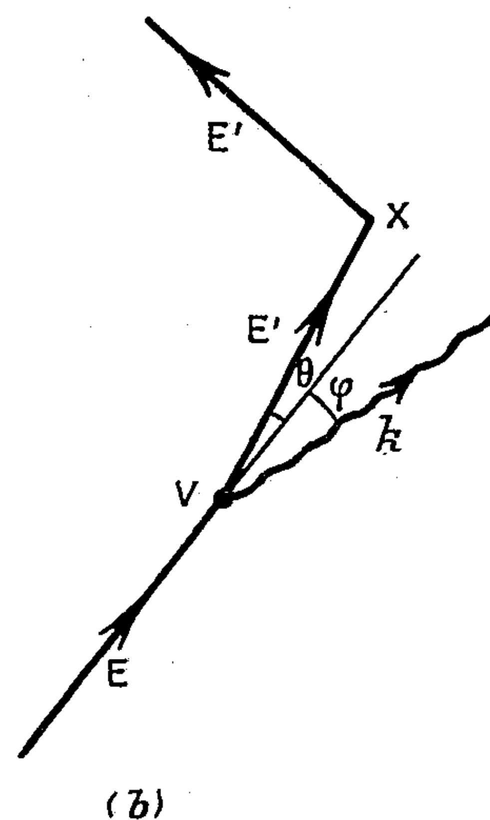


Fig. 2

Nous avons montré qu'un tel vertex correspond à un processus « quasi réel », auquel nous pouvons attribuer la probabilité

$$P(k)\,dk = \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{\max} - \frac{1}{2}\right)\frac{dk}{k}\left(1 - \frac{k}{E} + \frac{k^2}{2E^2}\right).$$

Si nous rappelons A le processus total considéré, et B le processus amputé du vertex, leurs sections efficaces respectives sont reliées par

$$\sigma_A = \int P(k)\,\sigma_B\,dk.$$

Nous allons appliquer cette méthode au calcul du rayonnement de freinage d'un électron (ou méson μ) extrême-relativiste pour un angle de diffusion Θ, tel que $\Theta \gg m/E,\ m/E'$.

La figure 2 montre comment on peut relier le processus du rayonnement de freinage dans le champ d'un noyau à la diffusion élastique (diffusion de Rutherford) par le même noyau. Dans les deux diagrammes qui sont à considérer, le vertex V est bien chaque fois du type représenté par la figure 1.

En V, l'électron est diffusé essentiellement vers l'avant, de sorte que nous pouvons confondre sensiblement l'angle de diffusion totale Θ avec l'angle de la diffusion élastique. D'autre part, l'angle d'émission φ du photon est essentiellement faible; ceci nous permet de négliger les interférences possibles entre les deux diagrammes. En effet, l'état final n'est pas le même dans l'un et l'autre cas : dans le cas *a* le photon est émis à peu près dans la direction de l'électron final; dans le cas *b* il est émis à peu près dans la direction de l'électron initial.

On peut donc écrire pour la section efficace de rayonnement de freinage :

$$\sigma_{r.f.}(E) = \sigma_a + \sigma_b.$$

$$\sigma_a = \left[\int P(k)\, dk\right] \sigma_{él}(E),$$

$$\sigma_b = \int P(k)\, dk\, \sigma_{él}(E'),$$

où $\sigma_{él}$ est la section efficace de diffusion élastique, donnée par la formule de Rutherford-Mott. Comme on a

$$\sigma_{él}(E) = \sigma_{él}(E')\frac{E^2}{E'^2},$$

il vient

$$\sigma_{r.f.}(E) = \sigma_{él}(E)\int P(k)\, dk\left(1 + \frac{E^2}{E'^2}\right),$$

et en explicitant

$$\frac{\sigma_{r.f.}(E)}{\sigma_{él}(E)} = \frac{2\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E}{m}\varphi_{max} - \frac{1}{2}\right)\int_{k_{min}}^{k_{max}}\frac{dk}{k}\,\frac{[(E-k)^2 + E^2]^2}{2E^2(E-k)^2}.$$

Il convient de choisir $\varphi_{max} \approx \Theta$, de façon à éliminer les interférences entre les deux diagrammes. D'autre part, la condition $E' \gg m$ implique qu'on considère un spectre de photons émis limité à $k_{max} = (1 - \lambda) E$, où λ est une fraction de l'unité. Enfin, k_{min} peut être choisi de façon telle que k_{min}/E est aussi petit qu'on veut.

Dans ces conditions, on obtient après intégration :

$$\frac{\sigma_{r.f.}(E)}{\sigma_{él}(E)} = \frac{4\alpha}{\pi}\left(\ln\frac{E\Theta}{m} - \frac{1}{2}\right)\left[\ln\frac{E}{k_{min}} + \frac{1}{4}\ln\frac{(1-\lambda)^4}{\lambda} + \frac{1}{4\lambda} - \frac{5}{8} + \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda^2}{8}\right]$$

(ayant négligé les termes en k_{min}/E).

Notons qu'on pourrait obtenir le même résultat en faisant un calcul d'approximation à partir de la formule générale de Bethe et Heitler pour le rayonnement de freinage. Un tel calcul a été effectué par Schiff [2]

avec toutefois des conditions aux limites quelque peu différentes. (Dans le cas traité par Schiff, une limite inférieure est imposée au moment de recul du noyau, et non à l'énergie finale de l'électron.)

Nous pouvons considérer le résultat ci-dessus comme une correction à apporter à la diffusion élastique, correction due à l'émission de photons réels d'énergie $k > k_{\min}$. Appelons cette correction $\delta' (= \sigma_{\mu,r}/\sigma_{el})$. Il convient d'additionner δ' avec le terme $-\delta$ calculé par Schwinger ([3]), et qui correspond à la somme de la correction radiative proprement dite et de la correction due à l'émission de photons réels de très basse énergie ($k < k_{\min}$). Le résultat de Schwinger est

$$-\delta = -\frac{4\alpha}{\pi}\left[\left(\ln\frac{E\Theta}{m} - \frac{1}{2}\right)\left(\ln\frac{E}{k_{\min}} - \frac{13}{12}\right) + \frac{17}{72} + \Phi_0(\Theta)\right],$$

où $\Phi(\Theta)$ est une fonction assez compliquée, qui se ramène cependant pour des angles Θ pas trop grands à

$$\Phi(\Theta) \simeq \frac{\Theta^2}{16}\left(\ln\frac{4}{\Theta^2} + 1\right).$$

On obtient ainsi la correction totale Δ due au rayonnement (correction radiative proprement dite plus rayonnement de freinage) :

$$\Delta = \delta' - \delta = \frac{\alpha}{\pi}\left\{\left(\ln\frac{E\Theta}{m} - \frac{1}{2}\right)\left[\ln\frac{(1-\lambda)^4}{\lambda} + \frac{1}{\lambda} + \frac{11}{6} + \lambda - \frac{\lambda^2}{2}\right] - \frac{17}{18} - 4\Phi(\Theta)\right\}.$$

Remarquons qu'aux mêmes énergies, le calcul fait est évidemment beaucoup moins exact pour les mésons μ que pour les électrons. Dans la mesure où l'on admet qu'il peut encore fournir un ordre de grandeur convenable pour les mésons μ, on constate que dans leur cas le rayonnement de freinage joue un rôle nettement moins important que dans le cas des électrons.

Ainsi, par exemple, pour $E = 1$ GeV, $\Theta = 30°$, $\lambda = 1/2$: $\Delta \simeq 3$ % pour les électrons; $\Delta \simeq 0,3$ % pour les mésons μ.

Notons encore que Δ devient négatif si l'on choisit une valeur du « paramètre de coupure » λ assez voisine de 1. Ainsi, pour $E = 1$ GeV, $\Theta = 30$ %, $\lambda = 0,9$:

$\Delta \simeq -9$ % pour les électrons; $\Delta \simeq -1,7$ % pour les mésons μ.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) P. KESSLER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2162.
(2) SCHIFF, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 750.
(3) SCHWINGER, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 790.

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Mise en évidence de deux espèces de macles dans les dépôts de cuivre obtenus par vaporisation thermique sur une face* (111) *d'un monocristal de cuivre.* Note (*) de M. **Nguyen Quat Ti**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On observe habituellement une macle par rapport à la surface de l'échantillon qui donne des réflexions supplémentaires sur des lignes parallèles à la normale; nous avons observé aussi de telles réflexions sur des lignes parallèles à l'autre direction ⟨111⟩ du diagramme, inclinée de 67° sur la normale.

La figure 1 représente les diagrammes : du support (cercles noirs), d'une première macle par rapport à la surface de l'échantillon (cercles blancs)

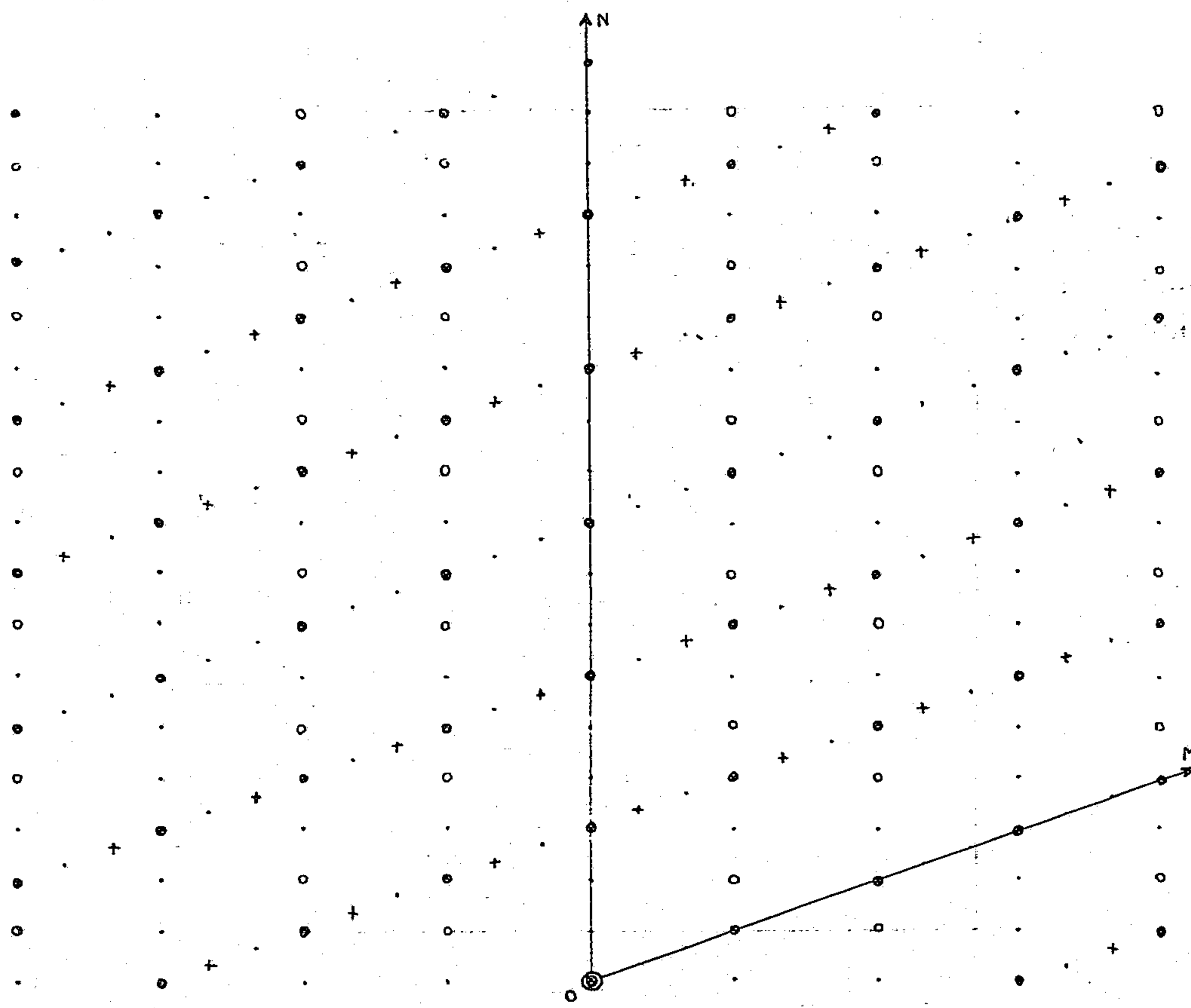


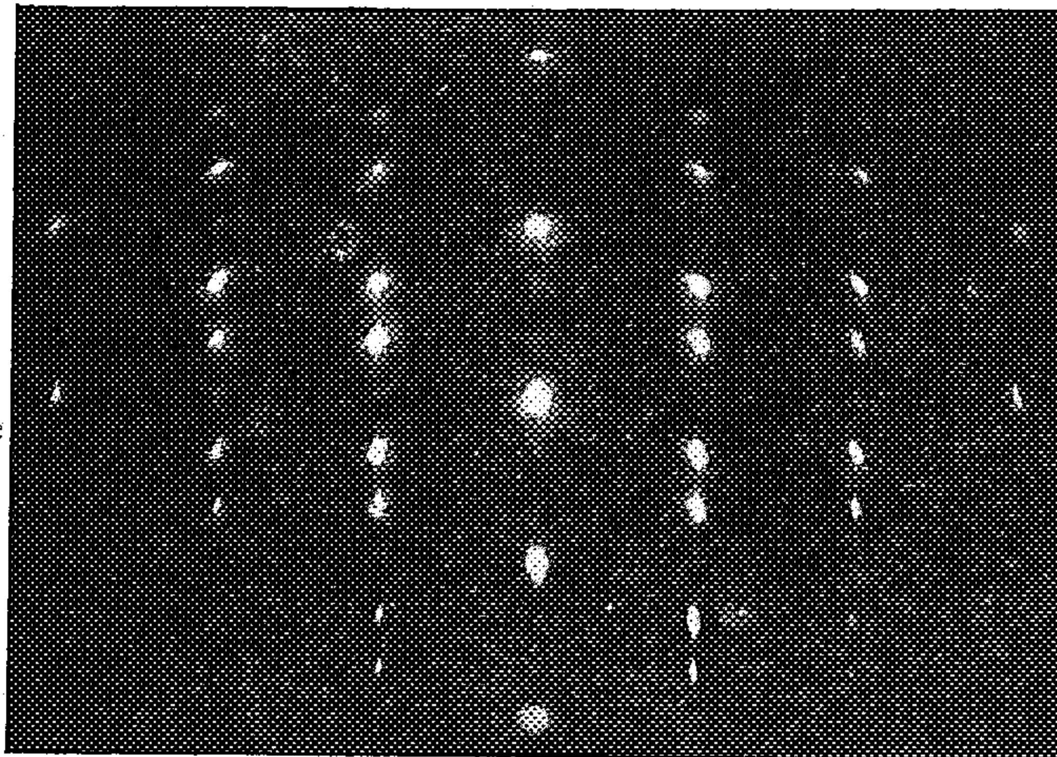
Fig. 1.

et d'une deuxième macle par rapport à un plan normal à la direction OM (croix).

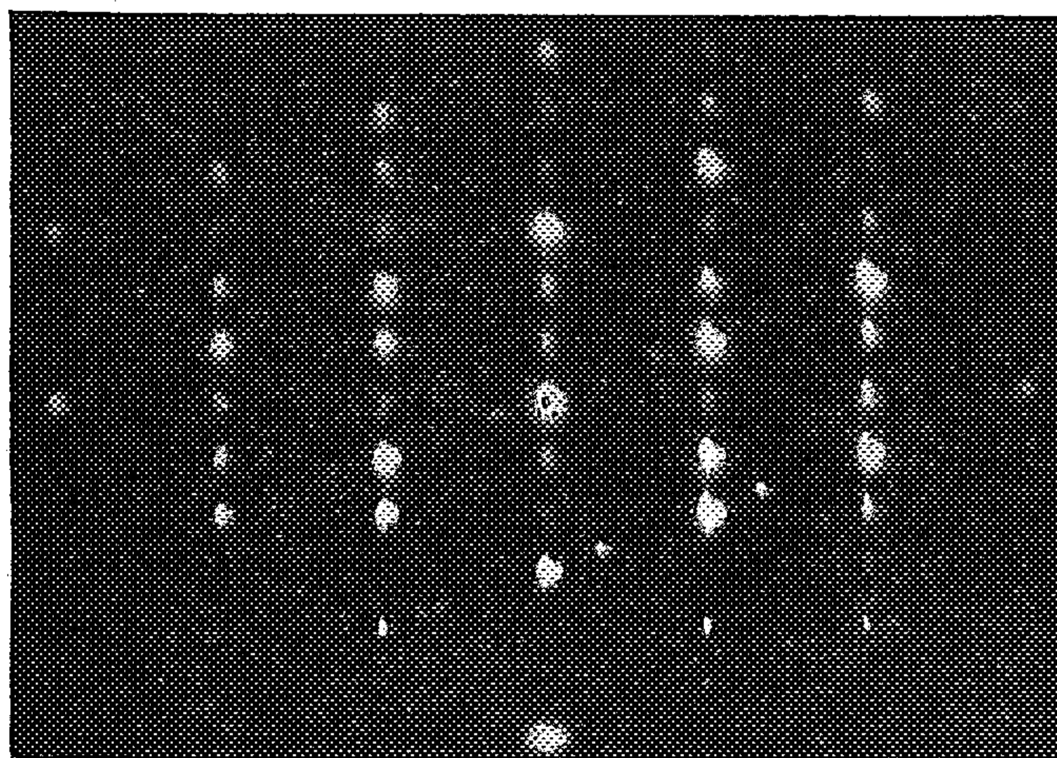
Les deux premiers diagrammes sont symétriques par rapport à la normale ON à la surface; le premier et le dernier sont symétriques par rapport à la droite OM. Il y a encore deux autres macles possibles, mais

les directions ⟨111⟩ correspondantes ne sont pas contenues dans le diagramme, elles ne peuvent donc pas être observées sans changer d'azimut.

La figure 2 reproduit le diagramme habituellement obtenu [1]; il contient


Fig. 2.

les réflexions du support (cercles noirs) et de la première macle (cercles blancs) avec des intensités comparables. Si l'on numérote de o à n les lignes parallèles à la normale ON en partant du centre, les réflexions supplé-


Fig. 3.

mentaires dues à la macle se placent sur les lignes telles que n ne soit pas un multiple de trois. Lorsque n est un multiple de trois, les réflexions de la macle se superposent avec celles du support.

Numérotons de o à m les lignes parallèles à la direction OM en partant du centre. OM est une direction ⟨111⟩ du support; s'il se forme une macle par rapport à un plan normal à cette direction, nous devons observer

des taches supplémentaires (croix) sur ces lignes lorsque m n'est pas un multiple de trois.

Le diagramme de la figure 3 contient les réflexions des trois réseaux. Celles du support et de la première macle (cercles blancs et noirs) ont des intensités comparables. Les réflexions de la deuxième macle (croix) sont moins intenses, bien que parfaitement nettes. Ce diagramme a été obtenu en effectuant le dépôt après un décapage ionique du support.

En fait, les diagrammes sont compliqués de réflexions supplémentaires dues à l'effet dynamique. Certaines de ces taches, représentées par un point sur la figure 1, sont visibles sur les figures 2 ou 3. Ces réflexions peuvent être nombreuses et très intenses, elles seront étudiées plus complètement dans une prochaine Note.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) L. Lafourcade, P. Larroque et Nguyen Quat Ti, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 230 et 390.

(*Laboratoire d'Optique Électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Sur les régimes anormaux de certains circuits ferrorésonnants polyphasés d'ordre pair.* Note (*) de M. **Marius Panet**, transmise par M. Louis Néel.

L'auteur étudie l'association en étoile d'un nombre pair q de circuits bouchons identiques dont les bobines sont à noyau de fer. Il prévoit pour ce montage, alimenté par un réseau polyphasé d'ordre q l'apparition de régimes anormaux analogues à ceux du montage monophasé comportant deux bouchons en série; il donne des vérifications expérimentales.

J'ai décrit dans une Note antérieure [1] les anomalies susceptibles d'apparaître spontanément lors de l'association en série, sous tension sinusoïdale, de deux circuits bouchons identiques dont les bobines sont à noyau de fer; elles sont caractérisées par leur numéro d'ordre qui est le nombre entier d'alternances par demi-période de la source. J'ai montré que les variations périodiques de l'inductance des bobines permet effectivement de prévoir l'existence constatée des domaines successifs où l'excitation paramétrique amorce des anomalies dont l'ordre croît avec la tension d'essai [2].

Généralisons le problème en considérant q circuits bouchons identiques associés en étoile à point neutre isolé et alimentés par une source polyphasée d'ordre q de pulsation $\omega = 2\pi/T$ et dont la tension étoile est U. Si les pertes sont négligeables et si q est un nombre pair — le cas de q impair sera analysé ultérieurement — les bobines sont, au cours du fonctionnement normal, soumises à des tensions et à des flux qui sont des grandeurs sinusoïdales polyphasées d'ordre q.

Un fonctionnement anormal sera caractérisé par des anomalies de tension Δu et de flux $\Delta\varphi$ communes à toutes les bobines. Il y correspondra dans les bobines et les condensateurs des anomalies de courant dont la somme devra être nulle puisque le point neutre est isolé; c'est ce qu'exprime l'égalité

$$\Delta\varphi\left[\frac{1}{l_1}+\frac{1}{l_2}+\ldots+\frac{1}{l_q}\right]+q\mathrm{C}\frac{d(\Delta u)}{dt}=0,$$

$l_1, l_2, \ldots, l_q$ étant les inductances instantanées des q bobines. L'anomalie évolue donc comme l'oscillation libre d'un circuit comportant, en série, la capacité totale qC et une inductance l, variable avec le temps, équivalente à l'ensemble des q inductances ci-dessus associées en dérivation.

Les inductances composantes sont supposées conserver les lois de variations relatives au fonctionnement normal restant valables, comme en monophasé, à la naissance de l'anomalie. Elles sont périodiques, de pulsation fondamentale 2ω, double de celle de la source et déphasées l'une sur l'autre de T/q.

Il en est de même de leurs inverses $1/l_1$, $1/l_2$, ..., $1/l_q$ dont les représentations par des séries de Fourier ne comportent, outre un terme constant, que des termes de pulsations multiples de 2ω. Leur somme $1/l$ se réduit donc à un terme constant et à une suite d'harmoniques dont le

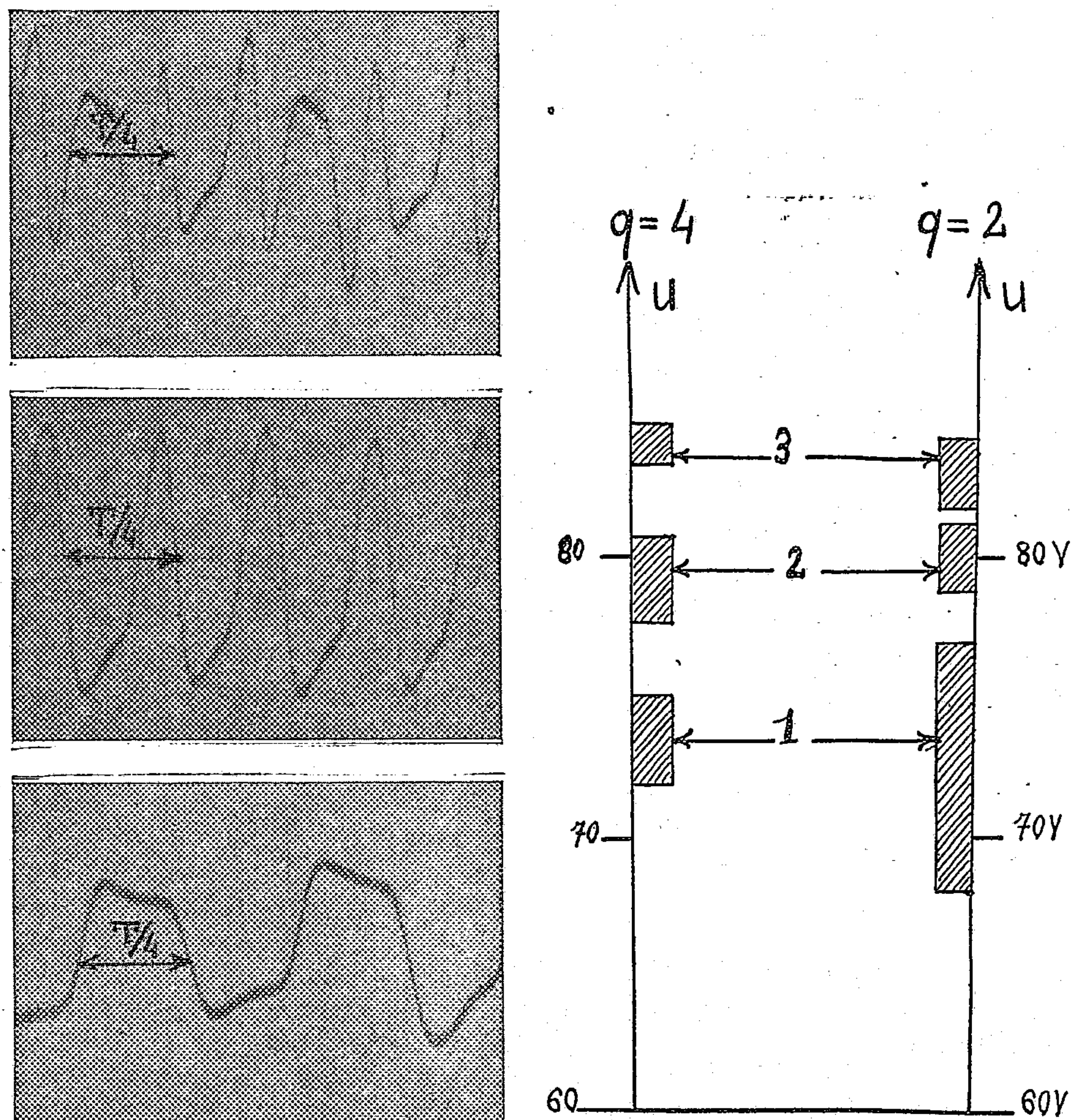


Fig. 1. — Anomalies de tension du système tétraphasé ($q = 4$) et comparaison de leurs domaines de naissance avec ceux des anomalies du système monophasé [$q = 2$] alimenté sous la tension totale 2 U.

terme fondamental a une pulsation $q\omega$ et une période T/q. Ces variations font donc prévoir, suivant le même processus qu'en monophasé, l'excitation d'anomalies présentant les particularités suivantes :

1° Chaque série d'alternances, dont le nombre définit le numéro d'ordre, doit s'étendre sur un intervalle de temps T/q (au lieu de $T/2$ en monophasé).

2° Les oscillations doivent être moins vigoureuses qu'en monophasé; puisque l'amplitude des variations de $1/l$ diminue lorsque q augmente.

Mes premières vérifications expérimentales ont trait au montage tétra-

phasé; parmi les divers régimes anormaux susceptibles de prendre spontanément naissance, pour certaines valeurs de la tension d'essai, je noterai seulement ici ceux qui s'accordent directement avec les prévisions précédentes, d'autres régimes particuliers semblant nécessiter une interprétation différente.

Je donne, à titre d'exemple, les résultats correspondant à des bobines dont les noyaux sont en tôles à grains orientés et qui sont en parallèle chacune avec une capacité $C = 40\ \mu F$.

La figure 1 établit la comparaison entre les domaines de tension à l'intérieur desquels prennent naissance les anomalies d'ordre 1, 2 et 3, d'une part pour le système tétraphasé, d'autre part pour le monophasé mettant en jeu la même capacité totale (soit 80 μF par bobine). La correspondance ainsi mise en évidence confirme l'origine commune de ces régimes anormaux. Ceux excités en tétraphasé s'étendent bien sur un quart de période de la source. Les oscillogrammes précisent les aspects des anomalies de tension correspondantes. En fait, seule l'anomalie d'ordre 2 est observée en régime permanent stable; l'anomalie d'ordre 1 présente un battement irrégulier résultant d'une succession d'amplifications et de réductions de son amplitude tandis que celle d'ordre 3 garde une amplitude invariable durant plusieurs périodes de la source puis disparaît presque totalement pour se rétablir ensuite avec un retard de $T/4$ par rapport à son évolution précédente.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 834.

(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 85.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Essai d'interprétation des spectres infrarouges de quelques chlorobenzènes.* Note (*) de MM. **Shinnosuke Saëki** et **Léonard Leitch**, présentée par M. Jean Lecomte.

La comparaison des spectres d'absorption infrarouge du *p*-dichlorobenzène, du trichloro-1.3.5-benzène et du tétrachloro-1.2.4.5-benzène, non deutérés et deutérés, permet une interprétation relativement sûre. On décrit la méthode de préparation des différents sels deutérés.

En utilisant des spectromètres Perkin-Elmer, modèle 112, avec des prismes de LiF, NaCl et KBr, entre 5 000 et 400 cm^{-1} environ, nous avons mesuré, pour la première fois à l'état gazeux, les spectres d'absorption infrarouge de trois chlorobenzènes à haute symétrie : le *p*-dichlorobenzène (V_h), le trichloro-1.3.5-benzène (D_{3h}) et le tétrachloro-1.2.4.5-benzène (V_h), non deutérés et deutérés.

Les déterminations ont été effectuées à la pression ordinaire, en utilisant une cuve de 85 mm et en chauffant les échantillons jusqu'à 300° C.

Tableau I.

p-dichlorobenzène		Trichloro-1.3.5-benzène		Tétra-1.2.4.5-benzène	
non deutéré.	deutéré.	non deutéré.	deutéré.	non deutéré.	deutéré.
3 094 m	(2 290)	3 132 f	–	3 094 m	2 300 m
3 035 f	(2 283)	3 089 m	(2 310)	–	–
1 882 m	–	1 722 m	–	–	–
1 626 F	1 479 F	1 565 F	1 549 F	1 474 m	1 392 F
1 567 m	–	1 464 f	–	1 436 F	1 425 m
1 509 m	–	1 419 F	1 333 F	1 367 f	–
1 478 F	1 404 m	1 380 m	1 257 m	1 319 m	1 297 m
1 417 F	1 357 F	–	1 206 m	1 241 f	1 235 f
1 395 F	–	1 261 f	1 066 f	1 218 f	1 187 f
1 348 f	–	–	1 024 f	–	1 175 f
1 301 m	–	–	950 f	1 116 F	874 F
1 251 f	1 174 f	–	896 f	1 060 F	1 051 F
1 217 m	1 090 F	1 100 F	843 F	947 f	–
1 175 f	–	1 055 m	–	880 m	725 m
1 091 F	1 020 F	889 f	–	820 f	–
1 014 F	819 m	853 F	–	782 f	–
878 f	–	813 F	795 F	745 f	–
819 F	695 m	–	769 f	645 f	617 F
725 f	–	719 f	–	507 m	506 m
544 F	526 F	662 F	532 F	440 f	–
483 F	(436)	–	–	–	–
–	(414)	–	–	–	–

N. B. — Les valeurs entre parenthèses sont celles obtenues, à l'état solide, par d'autres auteurs.

Les chlorobenzènes deutérés utilisés ont été préparé par un échange répété avec du sulfate de deutérium à 88 mol %, comme l'ont décrit Best

et Wilson (1) pour le *p*-dibromobenzène. Le *p*-dichlorobenzène était censé subir l'échange facilement, mais on a eu quelques raisons de douter que la méthode puisse s'appliquer aux tri-, tétra- et pentachlorobenzènes, par suite de l'intensification de l'effet de désactivation des atomes de chlore, à mesure que leur nombre augmentait. Heureusement notre inquiétude à cet égard s'est avérée dénuée de tout fondement. Le trichloro-1.3.5-benzène a subi aisément l'échange à 100° C, mais une température de 150° C fut nécessaire pour provoquer l'échange dans le tétrachloro-1.2.4.5- et le pentachlorobenzène. Les pertes, dues à la sulfonation, n'ont pas dépassé 5 % dans chaque cas. Après trois échanges, les composés n'ont, en pratique, donné aucune indication d'hydrogène dans le spectre de résonance magnétique nucléaire.

Les résultats de nos mesures (en cm^{-1}) sont indiqués dans le tableau I ci-dessus.

Nous avons fait les attributions suivantes (nombres d'ondes en cm^{-1}), en tenant compte de la règle du produit :

TABLEAU II.

Type.	$C_6H_4Cl_2$.	$C_6D_4Cl_2$.	Mode de vibration.	$C_6H_2Cl_4$.	$C_6D_2Cl_4$.	Mode de vibration.
B_{1u}...	3 094	2 290	Valence de C—H	3 094	2 300	Valence de C—H
	1 478	1 404	» du noyau	1 436	1 425	» du noyau
	1 217	1 090	Déformation de C—H	1 060	1 051	Déformation du noyau
	1 091	1 020	Vibration du squelette	645	617	Valence de C—Cl
	483	414	» »	–	–	Déformation de C—Cl
B_{2u}...	3 035	2 283	Valence de C—H	1 474	1 392	Valence du noyau
	1 626	1 479	» du noyau	1 319	1 297	Déformation du noyau
	1 405°	1 357	Déformation de C—H	1 116	874	» de C—H
	1 014	819	» du noyau	507	506	Valence de C—Cl
	–	–	» de C—Cl	–	–	Déformation de C—Cl
B_{3u}...	819	695	» de C—H	880	725	» de C—H
	544	526	» du noyau	–	–	» du noyau
	–	–	» de C—Cl	–	–	» de C—Cl

Type.	$C_6H_3Cl_3$.	$C_6D_3Cl_3$.	Mode de vibration.
E'.......	3 089	(2 310)	Valence de C—H
	1 565	1 549	» du noyau
	1 419	1 333	» du noyau
	1 380	1 232°	Déformation de C—H
	813	795	Valence de C—Cl
	–	–	Déformation du noyau
	–	–	» de C—Cl
A''_2.......	662	532	» de C—H
	–	–	» du noyau
	–	–	» de C—Cl

N. B. — Les fréquences marquées du signe ° sont les valeurs moyennes des deux fréquences voisines, qui viennent probablement de la séparation d'une fondamentale et d'une harmonique donnant lieu à une résonance de Fermi.

On voit, dans le tableau ci-dessus, que toutes les fréquences n'ont été observées que pour le type B_{1u} du *p*-dichlorobenzène. Le rapport des produits, que nous avons calculés à partir des fréquences observées de ce type, a été 1,970, en bon accord avec la valeur théorique 1,972. Quant aux autres types, dont une ou deux fréquences n'ont pas été observées, nous avons pu seulement confirmer que les rapports calculés à partir des seules fréquences mesurées ne dépassent pas les valeurs théoriques. Mais, dans le cas de B_{1u}, pour le tétrachlorobenzène, on a trouvé que le rapport des produits des quatre fréquences (cinq en tout) a déjà dépassé la valeur théorique. Il nous semble que cet écart est imputable à des résonances de Fermi plutôt qu'à des attributions erronées.

Nous pensons pouvoir compléter nos attributions et leur donner plus de certitude en observant ultérieurement les bandes de plus basse fréquence et les contours des bandes.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 235-239.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne,*
Conseil National de Recherches, Ottawa, Canada.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Vie moyenne du niveau de* 187 keV *du radon* 222. Note (*) de M. **Roger Foucher**, présentée par M. Francis Perrin.

La vie moyenne du niveau de 187 keV est

$$\tau = 5 \pm 1,5 . 10^{-10}\,\mathrm{s} \qquad \text{soit} \quad B(E_2)/e^2 = 0,43 . 10^{-48}\,\mathrm{cm}^4.$$

Ce résultat est brièvement discuté en fonction des théories actuelles des niveaux collectifs.

Dans une Publication précédente, nous avons donné une estimation des vies moyennes des premiers niveaux 2_+ des noyaux de masse supérieure à 218 à partir de l'étude des corrélations angulaires perturbées et de la mesure de la vie moyenne du premier niveau de rotation du ^{226}Ra (1); la valeur de la vie moyenne du niveau de 187 keV du ^{222}Rn serait de l'ordre de $6 . 10^{-10}$ s.

Mesure de la vie moyenne du niveau de 187 keV. — La croissance du radon et de ses dérivés, retirés avant chaque mesure par extraction au thénoytrifluoroacétone (T. T. A.), n'est pas gênante pendant les premières heures suivant la purification de la source de radium. L'appareillage électronique comporte essentiellement un circuit de coïncidence à 6 BN 6 et deux chaînes très stables de discrimination d'énergie. Les photomultiplicateurs pour cette série de mesures sont des EMI, les scintillateurs sont des cristaux d'anthracène pour la détection des α et des β, des cristaux de INa (Tl) pour γ. Dans ces conditions, seule la méthode du déplacement du centre de gravité des courbes de coïncidences retardées α-γ ou β-γ permet d'atteindre la vie moyenne des états excités; le déplacement pour les courbes de coïncidences α-γ (187 keV) et β-γ (Compton de ^{198}Au) est de $4 \pm 1,5 . 10^{-10}$ s (*fig.* 1).

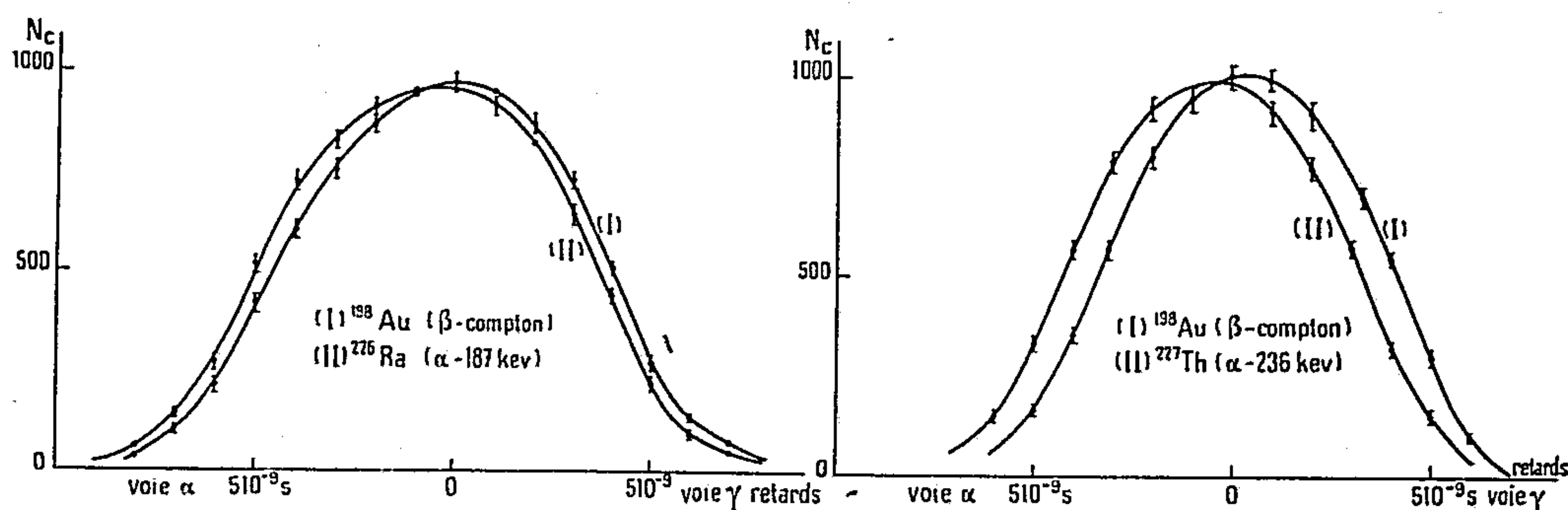


Fig. 1.

Fig. 2.

Nous avons également comparé les courbes α-γ (187 keV) du Rn et α-γ (236 keV) du R Ac.

La vie moyenne du niveau de 286 keV du ^{223}Ra d'où est issu le rayonnement de 236 keV a été mesurée par comparaison de la courbe α-236 keV

avec la courbe β-γ du ^{198}Au et trouvée égale à 9 ± 1.10^{-10} s (*fig.* 2), valeur légèrement inférieure à celle proposée par Vartapétian [2]. En étudiant le déplacement du centre de gravité des courbes de coïncidences avec l'énergie du rayonnement γ nous pouvons déduire de la comparaison des courbes α-236 keV (Ra^{223}), α-187 keV (^{222}Rn) une valeur relative des vies moyennes des deux niveaux :

$$\tau(187 \text{ KeV}) = 5 \pm 1,5.10^{-10} \text{s}.$$

Discussion. — La probabilité réduite de transition B (E_2)/e^2 est égale à

$$\frac{1}{\tau(1+\alpha)} \times \frac{75}{4\pi} \frac{\hbar}{e^2} \left(\frac{\hbar c}{E}\right)^5,$$

où α, coefficient de conversion interne du rayonnement de 187 keV est tiré des tables de Sliv [3] avec l'hypothèse que $\alpha_L/\alpha_M = 3,2$; il est égal à 0,66. Il s'ensuit

$$\frac{B(E_2)}{e^2} = 0,43 \pm 0,14.10^{-48} \text{ cm}^4.$$

Pour interpréter cette valeur il est nécessaire de faire des hypothèses sur la nature des premiers niveaux du ^{222}Rn.

Le premier niveau a un spin 2.

Le spin du deuxième niveau (447 keV) est 2 ou 4 d'après G. Harbottle, 2 d'après Strominger [4]. Deux modèles se proposent d'expliquer ces niveaux. Celui de Jean et Wilets [5] prévoit pour le premier niveau un spin 2, pour le deuxième un spin 0,2 ou 4. Ces niveaux de vibration dus à une instabilité de la déformation γ se désexcitent par émission quadrupolaire électrique, dans le cas d'une tendance du noyau à préférer une déformation axiale, l'existence d'une transition directe allant du deuxième niveau $2'_+$ au fondamental devient possible (quelques pour-cent de la transition $2'_+ \rightarrow 2_+$). Le modèle développé par C. Marty [6], puis Davydov et Filippov [5] prévoit un spin 2 pour le premier niveau, un spin 2 ou 4 pour le deuxième niveau suivant la valeur du rapport des énergies des deux niveaux; pour le ^{222}Rn, $E_2/E_1 = 2,36$, valeur compatible seulement avec un spin 2 pour le deuxième niveau. Ces niveaux seraient des niveaux de rotation de noyaux dépourvus de symétrie axiale, à déformation γ stable. Des formules données par ces auteurs, on déduit que $\gamma = 25^\circ$ pour le ^{222}Rn, que la transition directe $2'_+ \rightarrow 2_+$ est faible, que la valeur moyenne du moment quadrupolaire du premier niveau est

$$Q_1 = -Q_0 \frac{6 \cos^3\gamma}{7\sqrt{9 - 8\sin^2 3\gamma}} = -Q_0 \times 0,17, \qquad \text{avec} \quad Q_0 = \frac{3ZR^2\beta}{5\pi}.$$

Enfin la probabilité de désexcitation du premier niveau est

$$\frac{B(E_2)}{e^2} = b\,\frac{Q_0^2}{16}.$$

Ainsi de $B(E_2)$ nous tirons une valeur Q_0 très voisine de celle qu'on tirerait à l'aide de la formule de Bohr et Mottelson valable pour les noyaux à symétrie axiale, mais dans ce cas (^{226}Ra par exemple), nous aurions

$$Q = Q_0 \times 0,29.$$

Ce qui donne pour le ^{222}Rn, $Q = 0,9$ barn et pour le ^{226}Ra, $Q = 2,1$ barns.

La valeur relative de ces deux moments quadrupolaires n'est pas compatible avec celle qui est tirée des mesures de corrélations angulaires α-γ lorsqu'on postule la validité des formules d'Abragam et Pound (8) dans les deux cas et l'identité des gradients de champ électrique, appliqués aux noyaux. Q (^{222}Rn) est 1,5 à 2 fois trop petit pour expliquer ainsi l'atténuation de la corrélation angulaire α-γ (9). On retrouve le même résultat pour les ^{224}Ra et ^{220}Rn (10).

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) R. Foucher, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 836.
(2) H. Vartapetian, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1109.
(3) Sliv et Band, *Tables coefficient de conversion interne*, Léningrad, Moscou, 1956-1958.
(4) Strominger et coll., *Rev. Mod. Phys.*, 30, 1958, p. 585.
(5) Jean et Wilets, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 788.
(6) C. Marty, *Nuclear Phys.*, 1, 1958, p. 85.
(7) Davydov et Filippov, *Nuclear Physics*, 8, 1958, p. 237.
(8) Abragam et Pound, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 943.
(9) P. Benoist, J. Teillac, Valladas et Falk-Vairant, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1656.
(10) J. C. D. Milton et J. S. Fraser, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 30 avril 1954, p. 40.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination des niveaux excités des noyaux de l'oxygène par réaction photoneutronique.* Note de M. **Dror Sadeh**, présentée par M. Francis Perrin.

Par un procédé nouveau et beaucoup plus sensible, nous avons recherché les « cassures » dans la courbe d'activation de la réaction $^{16}O(\gamma, n)^{15}O$. Ces cassures correspondent aux niveaux excités de l'oxygène 16. Nous en avons déterminé quatre en plus de toutes celles précédemment connues.

Poursuivant notre travail (1) avec un bétatron B. B. C. de 31 MeV, nous avons déterminé l'emplacement des discontinuités (ou « cassures ») dans la pente de la courbe de section efficace de la réaction $^{16}O(\gamma, n)^{15}O$, « cassures » qui montrent l'existence de niveaux étroits dans la section efficace d'absorption totale des photons (2), (3).

Les deux équipes de physiciens (2), (4) et (3), qui ont déjà cherché les « cassures » de l'oxygène ont travaillé avec un bétatron de 25 MeV et de 22 MeV respectivement. L'une et l'autre ont irradié un tube d'acide borique et compté ensuite les β^+ émis par ^{15}O en plaçant un compteur Geiger à l'intérieur du tube.

Pour nos expériences, nous avons irradié des cylindres d'acide borique (42 mm de diamètre, 47 cm de longueur), avec un autre type de bétatron que (2), (3), (4). L'irradiation terminée on plaçait ces cylindres entre deux cristaux de NaI (5 pouces de diamètre, 4 pouces d'épaisseur) dans un château de plomb. Un sélecteur de coïncidences à un canal permet de compter les deux γ d'annihilation de 0,511 MeV émis en coïncidence par le β^+ de ^{15}O. L'efficacité du comptage est de $\sim 15\ \%$, largement supérieure à celle obtenue par (2), (3) : 40 keV après le seuil le nombre de coups est double de celui avant le seuil, tandis que chez (3) il est seulement 1,2 fois plus élevé.

La stabilité des appareils qui fonctionnent sans arrêt depuis plusieurs mois est vérifiée fréquemment au moyen d'une source de ^{22}Na, elle est meilleure que 1 ‰.

L'activité de cylindres de cuivre (42 mm de diamètre, 47 mm de longueur) irradiés en même temps que l'acide borique est mesurée dans des conditions rigoureusement identiques à celles exposées précédemment, au moyen du même appareillage. Elle donne une mesure relative de l'intensité du rayonnement du bétatron. La section efficace du cuivre croissant de façon bien déterminée dans ce domaine d'énergie, une correction est faite pour chaque mesure.

Nous avons indiqué antérieurement (1) que la stabilité en énergie du bétatron utilisé est de ± 3 keV.

Conclusion. — Nos résultats concordent avec ceux de Katz (5) et Penfold (3) [s'ils tiennent compte du nouveau résultat (6) et (7) pour le

seuil de la réaction $^{16}O(\gamma, n)^{15}O$]. De plus, nous avons trouvé quatre autres cassures : la « cassure » située à 15,76 ([8]), 0,11 MeV après le seuil a été trouvée grâce au très grand nombre de coups que nous avons après le seuil.

Nos résultats comparés à ceux de Katz ([5]) *et de Penfold* ([3]).

Nos résultats (± 0,02 MeV).	Katz (± 0,05 MeV).	Penfold (± 0,05 MeV).
15,65	15,60	15,60
15,74	–	–
15,92	15,82	15,85
16,12	16,11	16,03
16,41	–	–
16,52	16,42	16,47
16,63	–	–
16,70	–	–
16,84	16,71	16,75
16,97	16,85	16,95
17,15	17,02	17,02
17,33	17,18	17,18
17,55	–	17,55
17,68	–	17,68
18,07	–	18,04
18,72	–	18,7
18,89	–	19,01
19,18	–	19,18
20,25	–	20,33
20,58	–	20,58
21,59	21,54	21,52

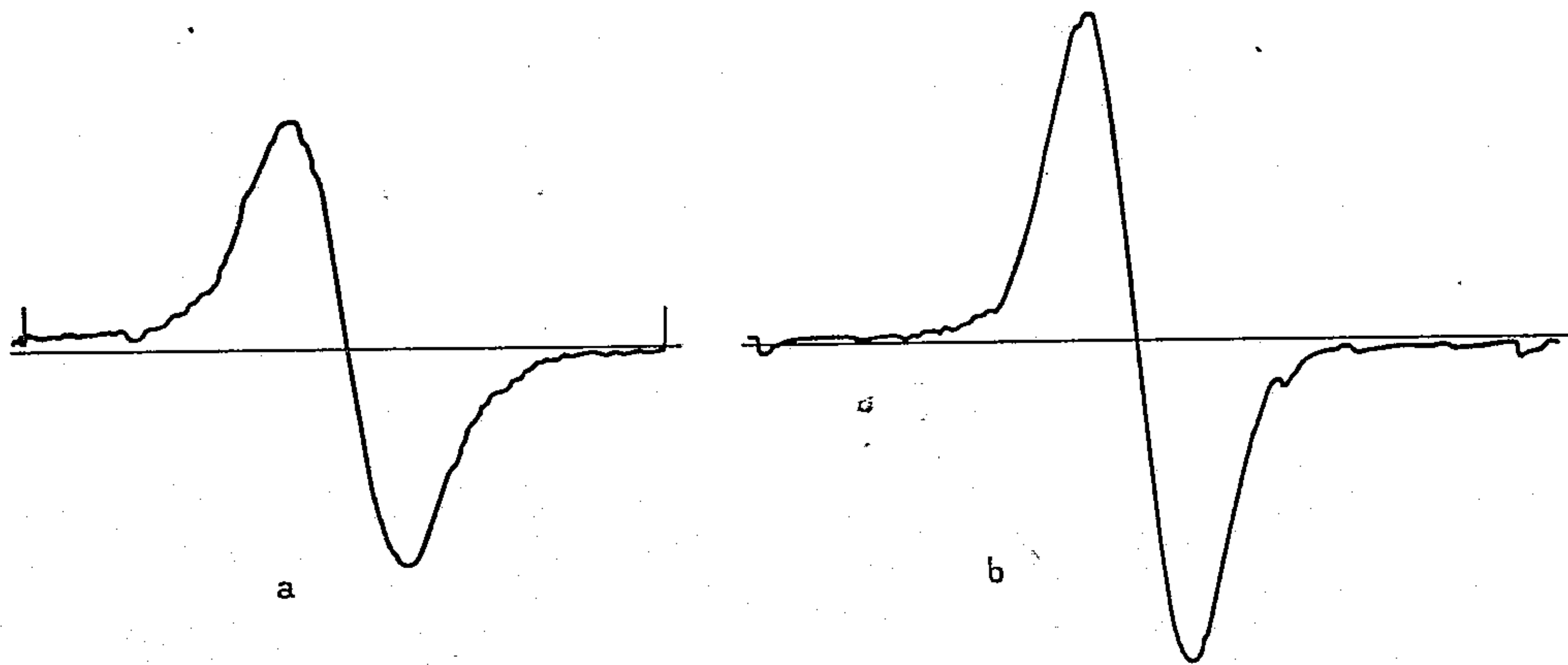
La « cassure » que Penfold a trouvée à 16,47 MeV est peut-être une moyenne entre nos 4 « cassures » à 16,41 ([8]), 16,52, 16,63 et 16,70 MeV. En outre, à plusieurs semaines d'intervalle, et avec des appareils de mesure différents (un sélecteur de coïncidences à temps de résolution 10^{-8} s au lieu d'un sélecteur de coïncidences à un canal dont le temps de résolution est 10^{-7} s) les « cassures » ont été retrouvées aux mêmes énergies [Katz en 1954 ([2]) n'avait pas obtenu un résultat reproductible; Penfold ([3]) ne parle pas de cette difficulté].

(1) D. SADEH, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 531.
(2) L. KATZ, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 464.
(3) A. S. PENFOLD et B. M. SPICER, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1377.
(4) L. KATZ, *Canad. J. Phys.*, 36, 1958, p. 407.
(5) L. KATZ, *N. B. S. Photonuclear Conf.* (non publié).
(6) W. L. BENDEL et al., *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 1297.
(7) A. S. PENFOLD et E. L. GARWIN, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 420.
(8) Deux « cassures » qui concordent bien avec les niveaux excités qui ont été trouvés par la réaction $^{15}N(P, \alpha\gamma)^{12}C$ par LIDOFSKY et al., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 2e série, 1, 1956, p. 212.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Influence des déformations du réseau sur la résonance magnétique nucléaire du cuivre métallique.* Note (*) de MM. **Pierre Averbuch, François de Bergevin** et **Werner Müller-Warmuth**, transmise par M. Louis Néel.

Des mesures comparées de résonance magnétique nucléaire et de formes de raies de rayons X ont permis de déterminer l'influence des déformations sur les gradients de champs électriques vus par les noyaux. Les résultats de ces mesures montrent que l'effet est faible, comparativement aux effets des impuretés et que ces dernières agissent principalement par déplacement des charges.

Les effets des interactions quadrupolaires sur la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) dans les métaux ont été étudiés par Bloembergen et Rowland [1], [2], [3]. Ils ont mesuré la diminution d'intensité de la résonance due à des impuretés de zinc dissoutes dans le cuivre et l'aluminium. Utilisant, selon Mott [4], une approximation de Thomas-Fermi, ils sup-



La dérivée de la raie d'absorption de ^{63}Cu.
a. écroui; *b.* recuit.

posent que l'effet de charge est complètement masqué et que le seul effet important est l'effet de taille. Ils donnent comme constante d'« anti-écran » $\lambda = 30$ pour Al et 60 pour Cu. Ce coefficient mesure le rapport entre le gradient de champ vu par le noyau et le gradient de champ qui serait créé par des ions ponctuels si les électrons de conduction étaient uniformément répartis.

Mais Friedel [5], [6] et Daniel [7] ont montré que l'approximation de Mott est trop grossière dans certains cas et ont donné une meilleure approximation pour les fonctions d'ondes des électrons dans les alliages. C'est pourquoi nous avons mesuré directement l'effet de taille.

Si l'on connaît la distribution des tensions dans l'échantillon, on peut déduire par un calcul de perturbation du premier ordre l'élargissement de la raie de R.M.N. Soit A_{ij} le tenseur des déformations et V_{ij} le tenseur

gradient de champ, on a

(1) $$V_{ij} = \alpha\left[3A_{ij} - \delta_{ij}\left(\sum_l A_{ll}\right)\right].$$

Le tenseur V_{ij} est obtenu par la contraction de A_{ij} avec un tenseur du 4e ordre, à qui la symétrie cubique impose trois composantes indépendantes au plus. La condition $\Delta V = 0$ et la condition d'isotropie fournissant deux relations en plus, (1) est justifié, α étant une constante à déterminer expérimentalement. L'isotropie est supposée, car même dans le chlorure de sodium, Taylor et Bloembergen [8] ont trouvé expérimentalement une relation isotrope. *A fortiori*, doit-on s'attendre à une telle relation dans un réseau compact.

D'après Bersohn [9], on a

(2) $$\overline{\Delta\nu^2} = \overline{\Delta\nu^2_{\text{dip}}} + \overline{\Delta\nu^2_{\text{quad}}},$$

(2') $$\overline{\Delta\nu^2_{\text{quad}}} = \frac{9e^2Q^2\left(\dfrac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)^2}{20I^2(2I-1)^2h^2}\left[I(I+1) - \frac{3}{4}\right].$$

Si l'on suppose que les A_{ij} soient des variables aléatoires indépendantes, pour une orientation donnée du champ magnétique par rapport aux axes du cristal, orientation définie par ses cosinus directeurs γ_i, on a

(3) $$\overline{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)^2} = \alpha^2\sigma_1^2[9(\gamma_1^4+\gamma_2^4+\gamma_3^4) - 3] + 36\alpha^2\sigma_2^2[\gamma_2^2\gamma_3^2+\gamma_3^2\gamma_1^2+\gamma_1^2\gamma_2^2],$$

où

$$\overline{\sigma_1^2} = \overline{A_{ii}^2}, \qquad \sigma_2^2 = \overline{A_{ij}^2} \qquad (i \neq j).$$

Après avoir effectué les moyennes sur les orientations, on trouve

(4) $$\overline{\Delta\nu^2} = \overline{\Delta\nu^2_{\text{dip}}} + \frac{9e^2Q^2\alpha^2\left[I(I+1) - \dfrac{3}{4}\right]}{20I^2(2I-1)^2h^2}\left[\frac{12}{5}\sigma_1^2 + \frac{36}{5}\sigma_2^2\right].$$

D'autre part, l'étude des formes de raies de rayons X [10], [11] donne la distribution de $\Delta L/L$ dans des directions perpendiculaires aux plans de Bragg.

Appelant λ_i les cosinus directeurs de ces directions, on a

(5) $$\lim_{L\to 0}\left(\frac{\Delta L}{L}\right) = \sum_{ij} A_{ij}\lambda_i\lambda_j.$$

Du cuivre pur a été limé et tamisé pour obtenir une poudre écrouie. Le signal de R.M.N. a été étudié avec un spectromètre Varian. Puis des échantillons *recuits* étant choisis comme témoins, on a, pour l'élargissement quadrupolaire $\overline{\Delta H^2_{\text{quad}}}$ obtenu à partir de [2] :

	$\overline{\Delta H^2_{\text{quad}}}$	Rapport des aires.
^{63}Cu	5,3 ± 0,5 gauss²	0,9 ± 0,05
^{65}Cu	5,4 ± 0,5 gauss²	0,96 ± 0,05

La deuxième colonne indique le rapport de l'aire de la raie de R.M.N. du cuivre écroui, à l'aire de la raie du témoin recuit.

Nos échantillons n'ont pas donné une baisse d'intensité aussi forte que celle obtenue par Bloembergen et Rowland ([1]). Mais comme ces auteurs n'ont pas mesuré leur taux d'écrouissage, la comparaison est difficile.

Les mesures de rayons X ont été faites à l'aide d'un goniomètre C.G.R., en détectant par compteur Geiger et en comptant les coups pendant 1 mn, en fonction de l'angle, de minute d'arc en minute d'arc, sur un angle total de $2^{\circ}\,8'$ centré sur la raie.

La forme de la raie d'un échantillon écroui est le produit de composition de la forme de raie du témoin (largeur naturelle et expérimentale de la raie K_{α} du cuivre), par la fonction qui nous intéresse. Les coefficients de Fourier de cette dernière donnent $\overline{\Delta L^2}$ en fonction de L, une fois effectuée la correction de taille des grains ([11]).

Les calculs ont été effectués par la machine Gamma A.E.T. de l'Université de Grenoble. On obtient approximativement une distorsion moyenne isotrope de 0,1 %.

On déduit de ([4]) $\alpha \simeq 15.10^{13}$ u.é.s. c'est-à-dire pour le coefficient λ de Bloembergen la valeur 1,2 au lieu de la valeur 60 proposée par cet auteur.

Cet écart semble dû à la sous-estimation par Bloembergen de l'effet de charge, qui dans le cas d'un alliage est prédominant. Ainsi, comme le fait remarquer Friedel ([12]), dans le cas de Al Zn, l'effet de taille est nul et seul l'effet de charge a été en fait observé. D'autre part, des mesures effectuées dans la zone élastique donnent $\lambda < 7,5$ ([13]), ce qui corrobore nos résultats.

Ainsi dans le cas de la distorsion d'un métal pur, il semble nécessaire de tenir compte d'un effet d'écran dû aux électrons de conduction, l'ion Cu^{+} ayant lui-même un facteur de Sternheimer γ_{∞} de l'ordre de 10.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

([1]) N. Bloembergen et T. J. Rowland, *Acta Metall.*, 1, 1953, p. 731.
([2]) N. Bloembergen, *Report of Bristol Conference*, 1954.
([3]) T. J. Rowland, *Acta Metall.*, 3, 1955, p. 74.
([4]) N. F. Mott et H. Jones, *Properties of Metals and Alloys*, Oxford, University Press, 1936.
([5]) J. Friedel, *Adv. in Physics*, 3, 1954, p. 446.
([6]) J. Friedel, *Nuovo Cimento*, 7, 1958, p. 287.
([7]) E. Daniel, *Thèse*, Paris, 1959.
([8]) E. F. Taylor et N. Bloembergen, *Physic Rev.*, 113, 1959, p. 431.
([9]) R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, 20, 1956, p. 1505.
([10]) B. E. Warren et B. L. Averbach dans *Imperfections in Nearly Perfect Cristal*, Wiley and Son, New York, p. 152.
([11]) B. E. Warren et B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 497.
([12]) J. Friedel, Communication privée.
([13]) E. A. Faulkner, *Nature*, 184, suppl. 7, 1959, p. 442.

CHIMIE PHYSIQUE. — Co^{III} *tris-tryptophane*. Note (*) de Mlle **Jeanne Brigando** et M. **Antonio Hidalgo** [1], présentée par M. Jean Lecomte.

Préparation d'un complexe interne $[Co\,(try)_3]^0$ [2]. L'étude du spectre d'absorption infrarouge confirme que le groupement carboxyle et l'un des atomes d'azote se trouvent liés au cobalt.

Le complexe interne $[Co\,(try)_3]^0$ a été obtenu en chauffant, en milieu aqueux, un mélange de tryptophane et de chlorure purpuréocobaltique. Il est nécessaire que le groupe carboxylique du tryptophane se trouve ionisé. Plusieurs préparations ont été réalisées. Elles correspondent à des proportions différentes de réactifs. On a fait agir sur une molécule de sel purpuréo, respectivement 0,5, 1, 2, 3, 5 mol de tryptophane, au préalable additionné d'une molécule de soude par molécule de tryptophane. L'opération s'effectue dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur mécanique. Le mélange est chauffé au bain-marie bouillant 3-4 h environ. Des centrifugations permettent d'isoler des produits relativement peu solubles dans l'eau. En raison de leur faible solubilité dans l'eau, de l'ordre de 1 %, ils sont d'abord lavés à l'eau, afin d'éliminer tout le chlore ionisé, puis rapidement à l'alcool et à l'éther et séchés sous le vide. Le cobalt se dose colorimétriquement par la méthode au nitroso-sel R, après avoir pris soin de détruire la matière organique. Le carbone, l'hydrogène, l'azote, le chlore se dosent pondéralement.

Les complexes, résultats des préparations effectuées à partir de 2, 3, 5 mol de tryptophane par atome de cobalt, ne renferment pas de chlore, et possèdent la même constitution chimique. Elle correspond à 1 Co-3-tryptophane. Le cobalt est à l'état trivalent. Le tryptophane serait, dans ces complexes, dicoordiné et se trouverait lié au cobalt par le doublet d'électrons d'un des atomes d'azote et par l'un des doublets d'électrons d'un atome d'oxygène. De plus, les trois ions carboxyles COO^- des trois molécules de tryptophane, neutraliseraient les trois charges positives de l'ion cobaltique. Les produits des préparations, 0,5 et 1 mol de tryptophane par molécule de sel purpuréo, ont une composition différente. Le rapport tryptophane/cobalt est égal à 2. Il se rattache à un groupe d'autres composés, qui feront l'objet d'une publication ultérieure.

Le complexe Co-3-tryptophane se dissout en partie dans l'alcool éthylique, propriété qui nous a permis de séparer des fractions (A) solubles dans l'alcool éthylique, de couleur brune, et des fractions (B) insolubles dans l'alcool éthylique de couleur plus rouge. A et B conservent la même constitution chimique $[Co\text{-}3\ try]^0$.

La densité optique des fractions (A) a été déterminée entre 5 000 et 2 200 Å à partir d'une solution alcoolique. L'absorption augmente assez régulièrement de 5 000 à 3 000 Å, et plus brusquement, de 3 000 à 2 900 Å

et de 2 500 à 2 200 Å. Entre 2 900 et 2 500 Å, on note un palier ou l'ébauche d'une bande d'absorption. Nous avons enregistré, entre 5 000 et 1150 cm^{-1}, les spectres d'absorption infrarouge du tryptophane et des complexes sur un spectromètre Perkin-Elmer 21 (double faisceau, double passage) muni d'un prisme de CaF_2. Les cellules d'absorption ont été préparées en mouillant les substances solides en poudre avec du nujol ou de l'hexachlorobutadiène. Ce dernier permet de bien mettre en évidence les bandes correspondant à la présence des groupements CH et OH. Les nombres d'onde des maximums d'absorption (en cm^{-1}) et l'indication de l'intensité des bandes (entre parenthèses), sont données dans le tableau suivant :

Tryptophane : 3 425 (F); 3 145 (m); 3 086 (m); 3 058 (m); 2 967 (m); 2 858 (m); 2 740 (m); 2 557 (m); 2 531 (m); 2 494 (m); 2 415 (F); 2 315 (F); 2 079 (tf); 1 927 (tf); 1 894 (tf); 1 675 (F); 1 597 (F); 1 493 (tf); 1 462 (m); 1 427 (m); 1 420 (F); 1 366 (F); 1 357 (F); 1 322 (m); 1 308 (tf); 1 299 (tf); 1 283 (tf).

Complexe groupe A : 3 584 (f); 3 401 (m); 3 279 (m); 3 247 (m); 3 145 (m); 3 069 (m); 2 933 (f); 2 857 (tf); 1 664 (F); 1 642 (F); 1 497 (f); 1 462 (m); 1 435 (f); 1 381 (m); 1 359 (m); 1 348 (m); 1 325 (f); 1 304 (f); 1 277 (tf); 1 255 (tf).

Complexe groupe B : 3 584 (f); 3 448 (m); 3 390 (F); 3 257 (F); 3 236 (F); 3 145 (m); 3 067 (m); 2 967 (m); 2 933 (m); 2 857 (tf); 1 933 (tf); 1 887 (tf); 1 767 (tf); 1 681 (F); 1 664 (F); 1 655 (F); 1 497 (tf); 1 462 (m); 1 447 (m); 1 431 (m); 1 381 (m); 1 372 (m); 1 359 (m); 1 350 (m); 1 355 (m); 1 304 (f); 1 275 (m); 1 255 (f).

L'étude des complexes a porté sur deux échantillons du groupe A (A_1 et A_2), et sur deux échantillons du groupe B (B_1 et B_2). L'examen des spectres permet de constater que les complexes A_1 et A_2, d'un côté, et les complexes B_1 et B_2, de l'autre, sont identiques. Les complexes A (A_1 et A_2), solubles dans l'alcool éthylique, donnent des spectres différents des complexes B (B_1 et B_2) insolubles dans l'alcool. Le fait que leur composition chimique est la même indiquerait qu'il doit s'agir probablement d'une stéréoisomérie.

De la localisation des bandes qui proviennent des vibrations de valence des groupements NH, OH et C=O dans le spectre du tryptophane, on déduit comme on verra dans ce qui suit, qu'il existe une forte association intermoléculaire.

Pour les molécules associées, la présence du groupement OH donne lieu à une absorption dans la région 2 500-2 700 cm^{-1} (3); dans le tryptophane, la bande complexe, d'intensité moyenne, vers 2 557 cm^{-1} peut s'identifier comme étant produite par la vibration de valence ν (OH) liée. La position de la bande, correspondant à la vibration ν (C=O), à 1675 cm^{-1} confirme cette supposition (4).

Il existe, dans le spectre du pyrrole (5), deux maximums : l'un qui apparaît pour des concentrations élevées, et l'autre, au contraire, ne se mesure que pour de faibles concentrations. Le tryptophane, dans lequel existe un noyau pyrrole, et qui a été étudié à l'état solide, donnerait lieu à une bande produite par la vibration de valence NH de ce noyau à 3 425 cm^{-1}. On devra avoir en plus la vibration de valence ν (NH) du groupement NH_2,

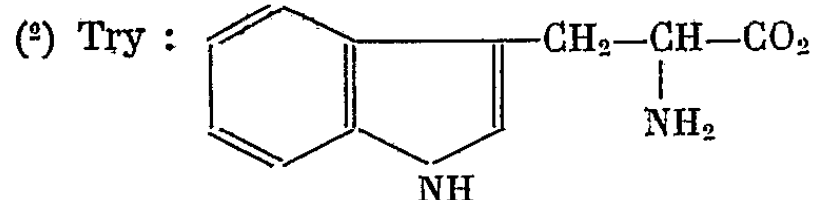
placée dans la chaîne latérale, mais la difficulté de reconnaître les groupements NH, dans le cas où il existe des ponts d'hydrogène, étant donné les variations en position qui s'observent, empêche son interprétation certaine.

La comparaison du spectre du tryptophane avec celui des complexes étudiés, permet d'établir que la liaison des molécules de tryptophane avec le cobalt se trouve réalisée, d'une part par le groupement COOH (disparition de la bande ν (OH) en passant du tryptophane aux complexes), et d'autre part, par le groupement NH (déplacement de la bande 3 425 cm^{-1} du tryptophane vers les longueurs d'onde plus grandes). Pour cette dernière liaison, étant donné que la molécule de tryptophane possède deux sortes de groupements aminés, il est plus difficile de déterminer sur lequel des deux cette liaison peut s'établir. En tout cas, nous croyons qu'il s'agit probablement du groupe NH du noyau indolique.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) Travail effectué avec la collaboration technique de Mme Mireille Morel.

(2) Try :



(3) J. Lecomte, *Hand. Physik*, 26, Springer Verlag, Berlin, 1958.

(4) M. St. Flett, *J. Chem. Soc. London*, 1951, p. 962.

(5) M. L. Josien et N. Fuson, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1169.

(*Laboratoire de Chimie C et Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

ANALYSE CHIMIQUE. — *Détermination spectrographique du silicium dans les alliages d'uranium et de silicium.* Note (*) de MM. **Guy Baudin** et **Jacques Ernoult**, transmise par M. Louis Néel.

La gravimétrie est l'unique méthode chimique de détermination de fortes teneurs de silicium. Le résidu entraîné est déterminé par élimination de SiO_2 sous forme d'acide fluosilicique.

Toutefois, en présence d'uranium, les risques de pertes de cet élément sous forme de fluorures sont réels et, de plus, la méthode gravimétrique est longue.

Dans le domaine des méthodes physicochimiques, celle de M. Ricard [1] est généralement employée pour le dosage spectrographique de la silice

Electrode cylindrique ⌀ 6

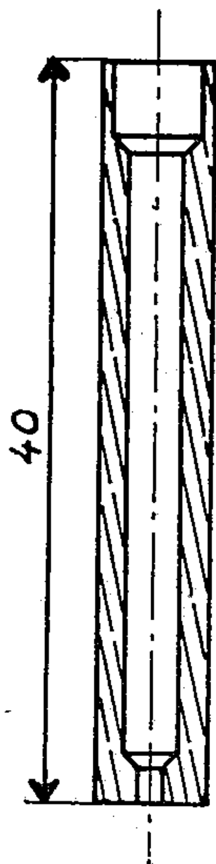


Fig. 1.

dans les réfractaires. La source d'excitation étant l'arc, sa transposition est peu indiquée dans notre cas : le spectre d'arc de l'uranium est particulièrement riche et, venant s'ajouter à celui du nickel utilisé comme flux, rend la plaque inexploitable. L'étincelle reste le seul mode d'excitation convenable.

1. *Transformation des produits avant dosage.* — L'absence de siliciures massifs étalons nous a imposé une méthode sur poudre permettant la réalisation de « standards synthétiques ». Quelques essais nous ont montré que le comportement des siliciures était totalement différent de celui d'un mélange U + Si. Les siliciures seront donc détruits et transformés en un mélange $U_3O_8 + SiO_2$ par grillage.

Il est nécessaire d'introduire le produit dans un four froid et d'opérer une lente montée en température (jusqu'à 900° C où il sera maintenu une demi-heure). En effet, si les composés riches en silicium sont relativement résistants à l'oxydation, par contre ceux à faibles teneurs s'enflamment brutalement dès 200° C. Une attaque acide préalable est également impraticable, les premiers étant particulièrement résistants.

La silice ainsi obtenue étant finement dispersée dans l'oxyde d'uranium, on obtiendra des résultats corrects et reproductibles seulement si celle utilisée dans les étalons synthétiques présente elle-même une finesse suffisante.

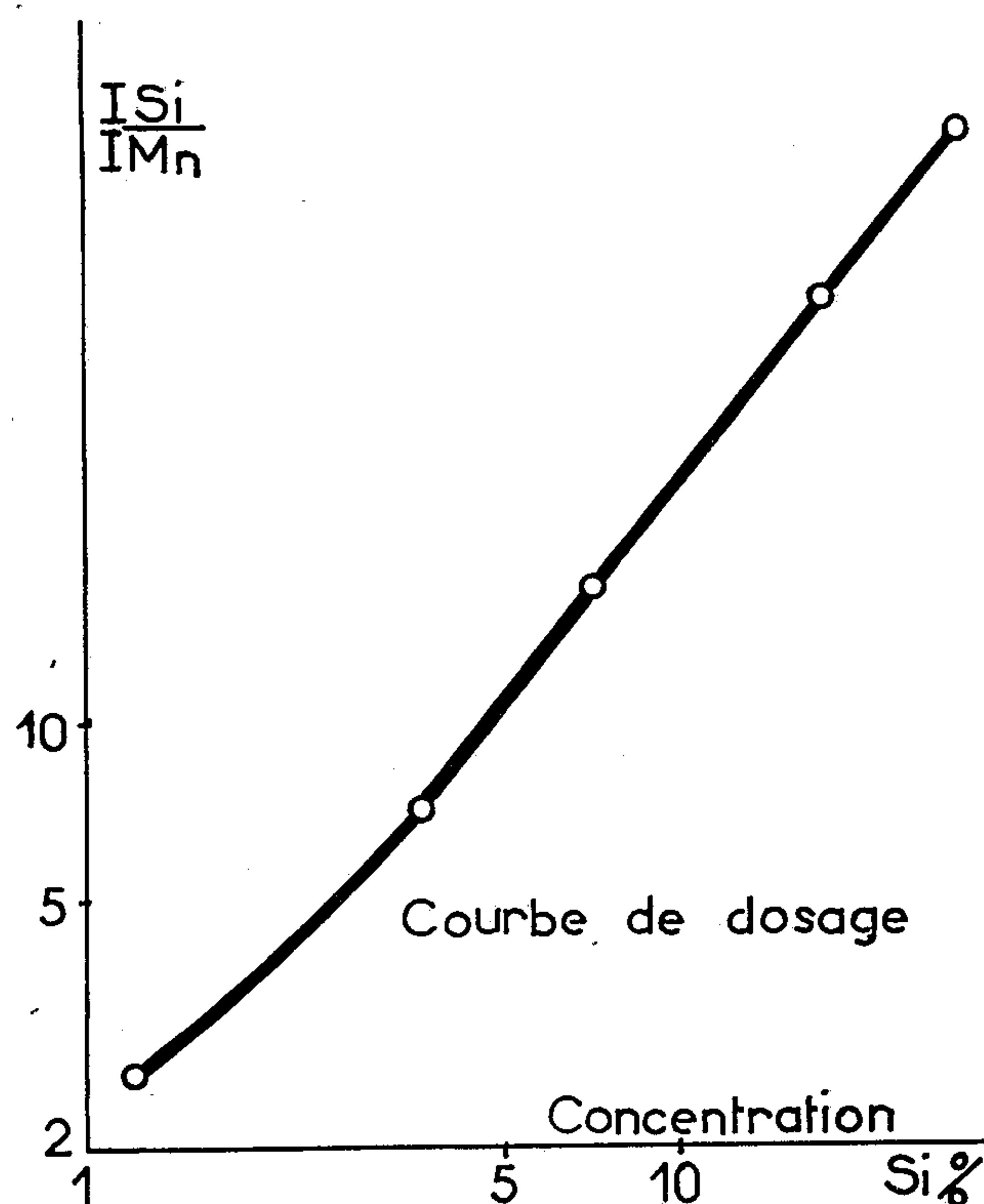


Fig. 2.

2. *Mélange utilisé.* — Les meilleurs résultats ont été obtenus en diluant le siliciure grillé dans un mélange de graphite et de manganèse, ce dernier fournissant le « standard interne », soit

Siliciure grillé ou mélange $SiO_2 + U_3O_8$	100 mg
Graphite	580 »
Mn_3O_4	50 »

3. *Conditions spectrographiques* :

— excitation : C = 0,009 μF; L = 80 μH (générateur « France »);

— spectrographe : Jarrell-Ash; dispersion 2,5 A/mm;

— raie utilisée : Mn = 2 527,4 Å, Si = 2 524,1 Å.

4. *Les électrodes.* — Le mélange précité donne de bons résultats utilisé sous forme de pastilles (Ø = 6 mm) après un flambage de 30 s et pose de 1 mn. Toutefois, cette méthode étant longue également, une méthode d'introduction directe de la poudre dans l'espace entre électrodes permettrait de gagner un temps précieux.

La condition essentielle est une introduction régulière du produit. Pour arriver à ce résultat Semenov (2), Rusanov et Xytrov (3) utilisent des dispositifs assez complexes; le système Feldmann (4) (électrode supérieure de graphite en forme de « porode » percée de quatre trous) est plus simple, toutefois, le graphite en poudre adhérant aux parois, l'écoulement est peu régulier. Nous avons adopté une électrode de ce type mais en laiton et pourvue d'un seul trou central qui procure un écoulement correct (*fig.* 1). Les vibrations régulières produites par l'étincelage suffisent à faire descendre le produit. Le rapport du diamètre du trou à celui de la cavité est déterminant pour l'obtention d'un bon écoulement, trop grand il donne une arrivée de produit excessivement rapide, trop faible il ne permet l'écoulement que d'une étroite colonne centrale stable malgré les vibrations. Avec le diamètre choisi, après 5 s de flambage, la poudre s'écoule régulièrement pendant la minute adoptée comme temps de pose. La contre-électrode est une tige de graphite de 3 mm à extrémité plate.

Par ailleurs, il importe, lors du remplissage de l'électrode, de ne pas tasser le produit.

Les variations de densité dues à l'augmentation de la teneur en silice du mélange, du fait de la dilution, n'apportent pas d'erreur tant que la teneur en SiO_2 n'atteint pas 30 %.

Résultats obtenus. — La méthode permet le dosage de 0,5 à 25 % de silicium dans les siliciures. L'erreur quadratique sur 20 poses est de 6,3 % valeur qu'on peut considérer comme satisfaisante dans ce cas.

Des dosages effectués sur des composés définis tels que USi et USi_2 ont permis de vérifier la validité de la méthode.

(*) Séance du 23 novembre 1959.
(1) *Colloque International*, Gmunden, 1957.
(2) *Anal. Metod. Phiz.*, nº 4, 1956, p. 457-462.
(3) *Phiz. Metod. Y. S. S. L.*, nº 2, 1957, p. 175-179.
(4) *Anal. Chem.*, 27, 1955, p. 1714-1721.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle méthode de préparation d'un periodate par voie sèche.* Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller**, **Maurice Rault** et **Bernard Tanguy**, présentée par M. Paul Pascal.

L'oxygène sous une pression de 1 atm. réagit dès 140° C avec l'iodure de lithium pour donner naissance au paraperiodate Li_5IO_6. La réaction se fait par l'intermédiaire de l'oxyde Li_2O, particularité qui explique qu'elle se limite pour les éléments alcalins au cas du lithium. Quelques propriétés de Li_5IO_6 sont étudiées.

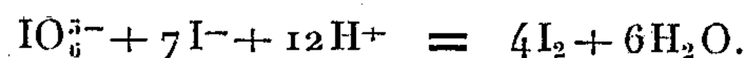
Signalé par Rammelsberg [1], le paraperiodate pentalithique Li_5IO_6 a été préparé par Souchay et Hessaby [2] par précipitation en milieu très basique à partir du ternaire I_2O_7—Li_2O—H_2O.

L'expérience nous a montré que l'oxygène à pression atmosphérique réagissait dès 140° C avec l'iodure de lithium anhydre pour donner naissance au composé Li_5IO_6, alors qu'il est sans action sur les autres iodures alcalins dans les mêmes conditions de pression. Le schéma réactionnel est le suivant :

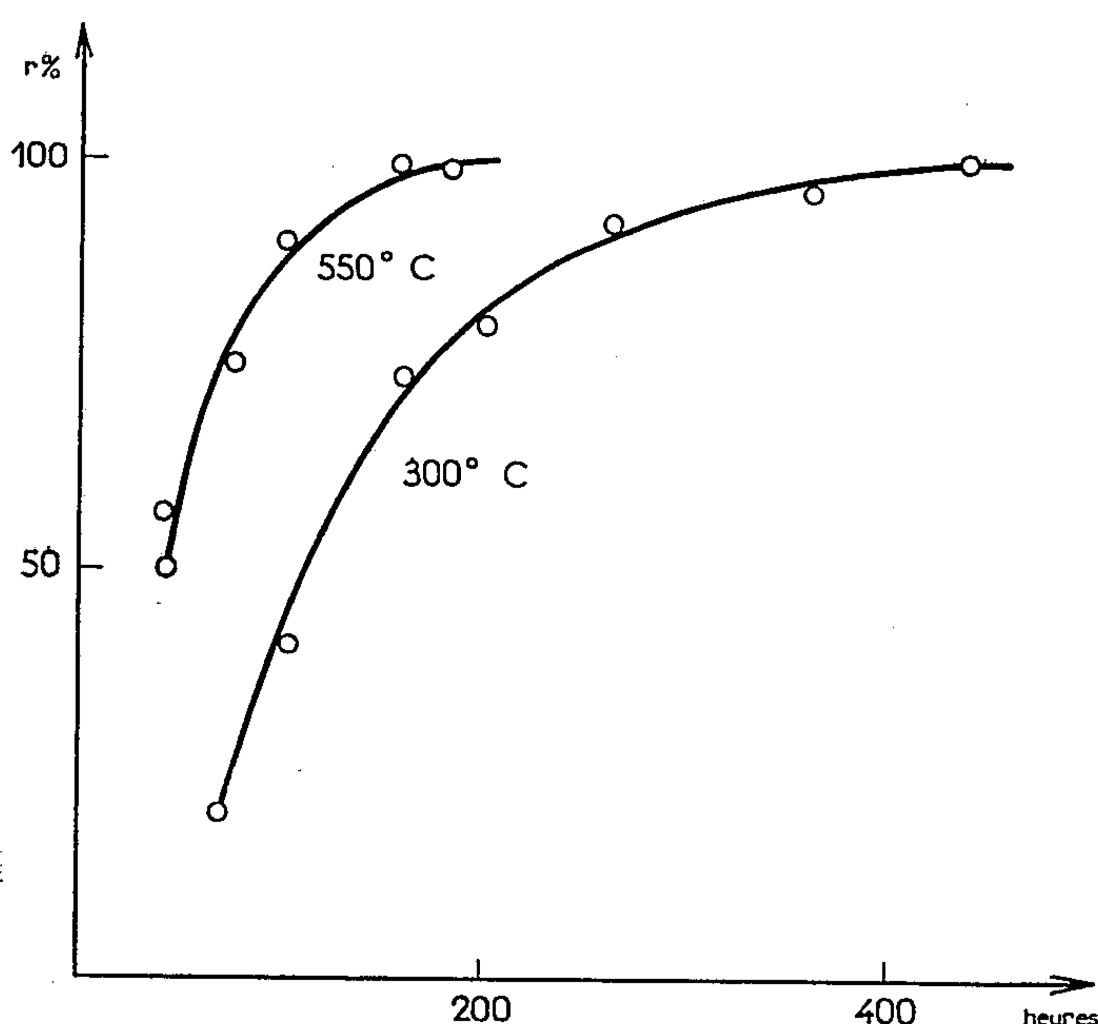


$$5LiI + 3O_2 = Li_5IO_6 + 2I_2.$$

La figure donne les courbes rendement-temps à diverses températures. La formation de Li_5IO_6 a été mise en évidence par la mesure du volume d'oxygène absorbé, la perte de poids du pyrolysat, l'étude analytique et radiocristallographique de celui-ci. Le lithium est dosé acidimétriquement, l'ion periodate par titrage iodométrique après addition d'acide et d'iodure en excès qui libèrent 4 mol d'iode par anion periodate présent :



$$IO_6^{5-} + 7I^- + 12H^+ = 4I_2 + 6H_2O.$$

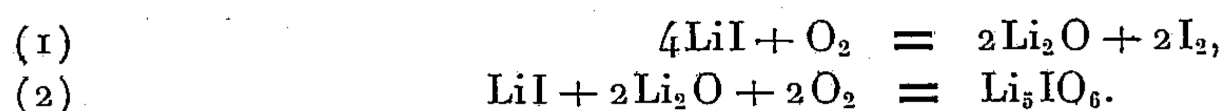


Le periodate est caractérisé sans ambiguïté par son spectre Seemann-Bohlin :

d(Å)........	4,75	4,38	4,19	3,79	2,73	2,50	2,38	2,09	2,04	1,60	1,46
I.............	F	F	m	F	m	f	f	F	F	f	m

Le mécanisme de réaction a été étudié. L'intervention de l'iodate est exclue, l'expérience montrant que celui-ci ne se transforme en Li_5IO_6, en iode et en oxygène qu'à son point de fusion, à 470° C.

L'action de l'oxygène sur l'iodure est considérablement accélérée en présence de l'oxyde Li_2O. Nous en déduisons que celui-ci est un intermédiaire de la transformation de l'iodure en periodate, qui s'effectuerait en deux stades, le second étant beaucoup plus rapide que le premier :



$$(1) \qquad 4LiI + O_2 = 2Li_2O + 2I_2,$$
$$(2) \qquad LiI + 2Li_2O + 2O_2 = Li_5IO_6.$$

La variation d'énergie libre standard relative à la réaction (1) a été déterminée à partir de données thermodynamiques : à 140° C et pour une pression de 1 atm. $\Delta G^0 - 5,8$ kcal, correspondant à la constante d'action des masses : $K = 0,19 . 10^4$.

Le même calcul, appliqué aux iodures de sodium et de potassium, donne respectivement + 96 et + 160 kcal.

Les valeurs divergentes trouvées expliquent que l'oxydation se limite, pour les iodures alcalins, au cas du lithium, dans les conditions expérimentales envisagées.

Le composé Li_5IO_6 se sublime au-delà de 700° C. Il se décompose à 850 °C selon la réaction :



$$4Li_5IO_6 = 10Li_2O + 2I_2 + 7O_2.$$

Alors qu'en solution aqueuse l'ion periodate est un oxydant énergique, Li_5IO_6 est très stable vis-à-vis des réducteurs par voie sèche. Un courant d'hydrogène le réduit à 430° C :



$$Li_5IO_6 + 4H_2 = LiI + 4LiOH + 2H_2O.$$

Le periodate Li_5IO_6 n'est pas hygroscopique. Sa solubilité est incongruente.

Nos résultats apportent un démenti à une étude antérieure de Simmons et Pickett ([3]) sur l'oxydation de l'iodure de lithium, qui conclut à la formation d'iodate et d'oxyde.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.*, 134, 1868, p. 387; 137, 1869, p. 313.

(2) SOUCHAY et HESSABY, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 599.

(3) SIMMONS et PICKETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, p. 701.

(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, Rennes.*)

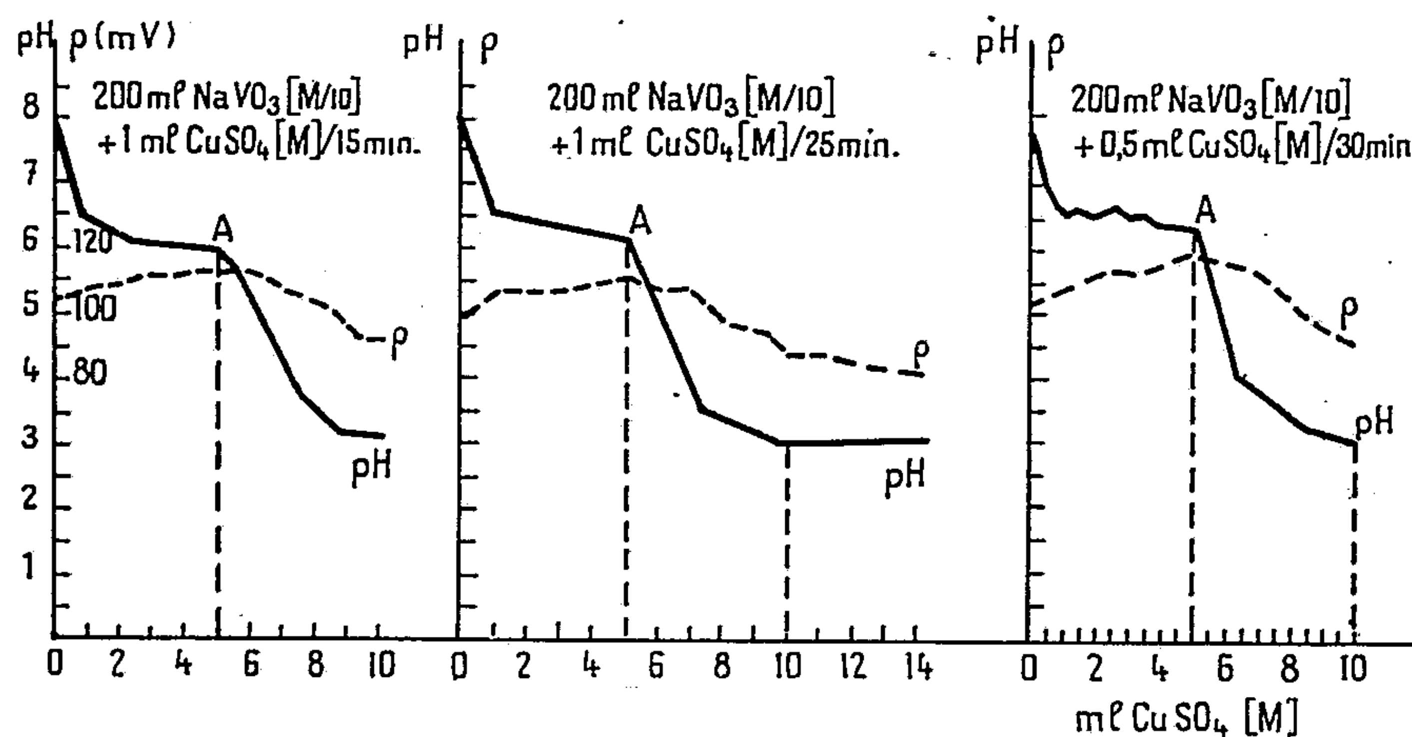
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation des vanadates de cuivre; contribution à la connaissance des anions polyvanadiques.* Note (*) de M. **André Morette** et Mlle **Nicole Strupler**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude de l'évolution spontanée du précipité résultant du mélange de solutions, de concentrations stœchiométriques, de métavanadate de sodium et de sulfate cuivrique. Mise en évidence d'une série de réactions successives au cours desquelles se forment les anions décavanadiques $(V_{10}O_{28})^{6-}$ et $(V_{10}O_{28}H)^{5-}$ et pentavanadique $(V_5O_{16}H_2)^{5-}$.

Si l'on mélange une solution de métavanadate de sodium avec une solution de sulfate de cuivre, la phase solide formée instantanément n'est pas constituée par une espèce chimique définie stable; pour aboutir à un équilibre, il est nécessaire d'agiter pendant très longtemps le précipité initial au sein de l'eau mère; ce dernier se transforme progressivement, avec passage par plusieurs stades réactionnels, en donnant un vanadate cuivrique final de composition limite.

1. Nous avons ajouté une solution molaire de sulfate cuivrique (pH 3,30) à 200 ml de solution décimolaire de métavanadate de sodium (pH 7,70), cette dernière résultant de l'action de la quantité calculée d'anhydride vanadique sur la quantité calculée d'hydroxyde de sodium. L'analyse des précipités obtenus et des eaux mères a été effectuée par séparation du cuivre sous forme de sulfure, puis dosage de ce cation par complexométrie et du vanadium par manganimétrie; le sodium a été déterminé, dans le vanadate final, par photométrie de flamme [1].

a. Dans une première série d'essais, nous avons étudié la variation, à 20° C, du pH et de la résistivité de la solution de métavanadate sous l'influence d'additions fractionnées de solution de sulfate cuivrique, à 60°



et à des intervalles de temps variables. Il se produit un changement brusque du pH et de ρ, dans tous les cas, exactement lorsque le rapport du cuivre au vanadium initialement présent en solution est égal à 1/4 (*fig.* 1).

b. Dans une deuxième série d'expériences, nous avons effectué la précipitation à 100° en ajoutant en une fois des quantités croissantes de solution cuivrique toujours à la même quantité de solution de métavanadate; le rapport V/Cu relatif à la composition de chaque précipité obtenu reste à peu près constamment voisin de 0,72, sauf pour les volumes de solution cuivrique ajoutés les plus élevés, pour lesquels ce rapport s'abaisse jusqu'à 0,68. On n'obtient ainsi, à aucun moment, un métavanadate de cuivre, mais une substance insoluble dont la composition est intermédiaire entre celles d'un pyrovanadate et d'un orthovanadate cuivriques.

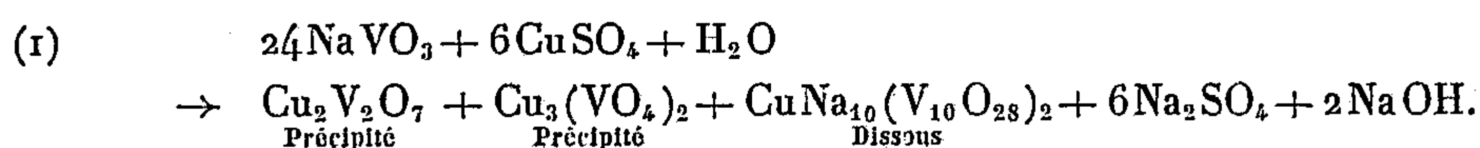
c. Nous avons réalisé plusieurs groupes d'expériences en effectuant, à 20°, le mélange des deux solutions à raison de 2 M $NaVO_3$ et M $CuSO_4$, puis en agitant continuellement dans des flacons séparés, respectivement à 20, 40, 60 et 90° (chaque température étant maintenue constante) pendant des durées allant jusqu'à un mois. Le produit insoluble a été, dans tous les cas, recueilli par centrifugation, sans lavage.

Le précipité apparaît dès après que le mélange est effectué; à ce moment, le pH est voisin de 3. Ensuite, la masse du précipité augmente progressivement et sa composition est telle qu'après 2 h, à la température ordinaire, le rapport V/Cu y est compris entre 0,840 et 0,800, puis s'abaisse légèrement et, ensuite, s'élève jusqu'à la valeur fixe de 2,50, cependant que le pH, très faiblement variable, montre une légère tendance à s'élever puis à revenir à la valeur initiale et que le rapport V/Cu, dans les eaux mères, d'abord compris entre 20/4 et 20/5, diminue assez rapidement pour devenir nul, par suite de la disparition du vanadium dans le liquide; en fin d'expérience, il reste toujours dans la solution, exactement 1/5e du cuivre introduit. Lorsque la température de l'expérience est élevée, on observe les mêmes faits, mais l'évolution est beaucoup plus rapide et le stade terminal est atteint en moins de 48 h à 90°, au lieu de plus d'un mois à 20°. D'autre part, en maintenant, par alcalinisation, le pH du milieu entre 7,7 et 8,6, nous avons constaté que, les proportions des réactifs restant les mêmes et la température étant de 20°, le rapport V/Cu dans le précipité devient égal à 0,66, ce qui correspond à la composition d'un orthovanadate cuivrique. Enfin, si l'on opère en ajoutant au métavanadate moitié moins de sulfate de cuivre que dans ces derniers essais et sans alcalinisation, la composition du précipité, au début, est la même, mais l'évolution est différente, car il ne reste plus d'ions cuivre en solution après un certain temps.

2. Ainsi, quand on mélange deux solutions de métavanadate de sodium et de sulfate cuivrique, en proportions calculées pour obtenir un métavanadate cuivrique et sans autre addition, plusieurs réactions se succèdent et se superposent.

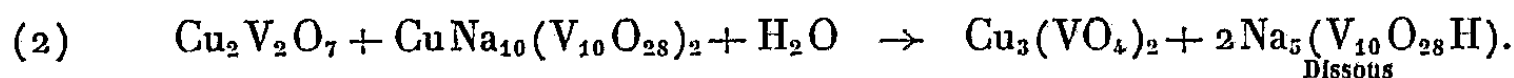
En premier lieu, il faut tenir compte de la mise en évidence, par les travaux de F. J. C. et H. Rossotti (2), de Russel et Salmon (3) et de Mlle Chauveau (4), de la formation d'anions condensés décavanadiques au cours de l'acidification des solutions de vanadates; par conséquent, au

point d'équivalence A, déjà observé dans d'autres conditions par cette dernière, la composition du système ne peut être représentée que par l'équation



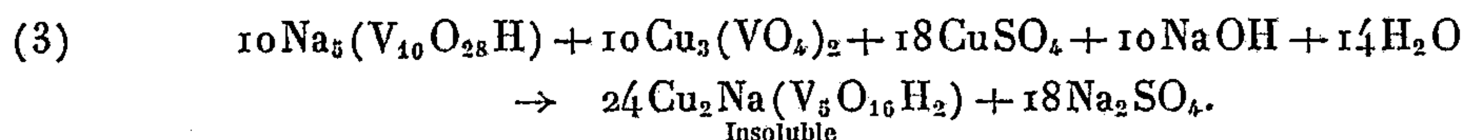
$$(1)\quad 24\,NaVO_3 + 6\,CuSO_4 + H_2O \rightarrow \underset{\text{Précipité}}{Cu_2V_2O_7} + \underset{\text{Précipité}}{Cu_3(VO_4)_2} + \underset{\text{Dissous}}{CuNa_{10}(V_{10}O_{28})_2} + 6\,Na_2SO_4 + 2\,NaOH.$$

Puis, la diminution du rapport V/Cu dans le précipité et son augmentation dans les eaux mères correspondent à



$$(2)\quad Cu_2V_2O_7 + CuNa_{10}(V_{10}O_{28})_2 + H_2O \rightarrow Cu_3(VO_4)_2 + 2\,\underset{\text{Dissous}}{Na_5(V_{10}O_{28}H)}.$$

Mais il y a réaction du décavanadate sodique sur l'orthovanadate cuivrique et, finalement, on aboutit au pentavanadate orangé $Cu_2Na(V_5O_{16}H_2)$ dont l'étude thermogravimétrique (5) indique que, après dessiccation à 100-105°, il contient deux molécules d'eau d'hydratation, outre une molécule d'eau de constitution :



$$(3)\quad 10\,Na_5(V_{10}O_{28}H) + 10\,Cu_3(VO_4)_2 + 18\,CuSO_4 + 10\,NaOH + 14\,H_2O \rightarrow 24\,\underset{\text{Insoluble}}{Cu_2Na(V_5O_{16}H_2)} + 18\,Na_2SO_4.$$

Intermédiairement, il est possible que le décavanadate pentasodique s'hydrolyse en décavanadate tétrasodique (2), avec alcalinisation et formation, transitoire également, d'hydroxyde cuivrique.

Ainsi, les résultats de la présente étude sont globalement en accord avec l'existence des décavanadates mise en lumière par plusieurs auteurs; mais, dans les conditions opératoires présentes, les anions décavanadiques n'apparaissent que transitoirement; le produit réactionnel final est un pentavanadate. Cette étude apporte la preuve de la réalité de l'anion pentavanadique signalée par Düllberg (6) et retrouvée par Jander et Jahr (7) et Britton et Welford (8), puis entrevue par Souchay et Mlle Chauveau (9), mais niée par F. J. C. et H. Rossotti (2).

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) Dosage effectué par Mlle S. Longuevalle.

(2) *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 957.

(3) *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4708.

(4) *Comptes rendus*, 247, 1959, p. 1120.

(5) Étude réalisée avec l'aide de Mlle D. Halot.

(6) *Z. phys. Chem.*, 45, 1903, p. 129.

(7) *Z. anorg. Chem.*, 211, 1933, p. 49; 212, 1933, p. 1; 220, 1934, p. 201.

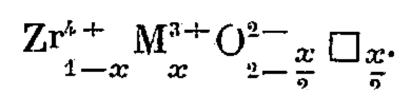
(8) *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 764.

(9) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1923.

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'une transition continue de la structure quadratique à la structure cubique dans les systèmes zircone-oxyde de terre rare.* Note (*) de MM. **Jean Lefèvre**, **Robert Collongues** et Mme **Monique Perez y Jorba**, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que la zircone forme des solutions solides de type fluorine avec de nombreux oxydes de métaux bivalents ou trivalents ([1]), ([2]), en particulier avec les oxydes de terres rares. Ces solutions solides sont des phases lacunaires de formule générale :



$$Zr^{4+}_{1-x}M^{3+}_{x}O^{2-}_{2-\frac{x}{2}}\square_{\frac{x}{2}}.$$

Nous avons étudié les systèmes formés par la zircone avec plusieurs oxydes de terres rares (M = Nd, Sm, Gd, Yb) ([3]). Dans cette Note, nous nous proposons de montrer qu'il existe dans ces systèmes, au-dessus d'une température limite T_L, une transition continue de la structure quadratique de la zircone pure à la structure cubique des solutions solides de type fluorine. Ce résultat nous permet de préciser le diagramme d'équilibre des systèmes ZrO_2-M_2O_3 pour les faibles teneurs en oxydes de terres rares.

Nous avons préparé des solutions solides ZrO_2-M_2O_3 contenant de 1 à 10 % mol d'oxyde de terre rare par la méthode de coprécipitation à l'état amorphe ([4]). Après cristallisation au voisinage de 500° C, ces solutions solides subissent différents traitements thermiques entre 500 et 2 700° C.

1° Les échantillons sont d'abord chauffés à des températures supérieures à 2 000° C à l'aide d'un four à images, puis ils sont trempés. Le dia-

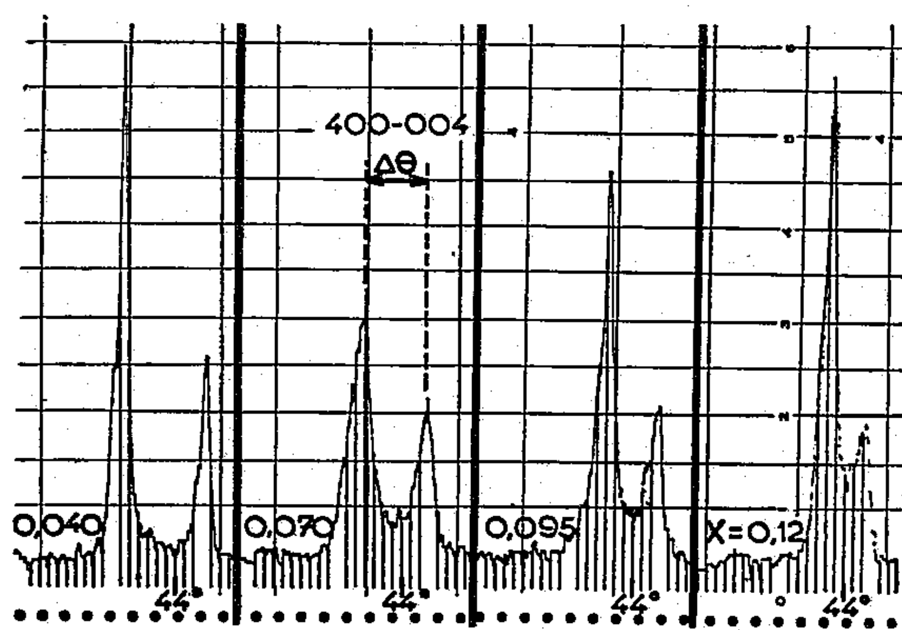


Fig. 1. — Diagramme de Debye-Scherrer de la solution solide $Zr^{4+}_{1-x}Gd^{3+}_{x}O^{2-}_{2-(x/2)}\square_{x/2}$. Variation en fonction de x de l'écartement des deux composantes du doublet 400-004.

gramme de Debye-Scherrer des produits ainsi obtenus présente les interférences d'une phase quadratique. Le paramètre a de la maille augmente

régulièrement lorsque la teneur en oxyde de terre rare augmente. Simultanément le paramètre c diminue (*fig.* 1 et 2). Le rapport c/a diminue donc régulièrement comme le montre la variation de l'écart $\Delta\theta$ des deux composantes du doublet 400-004 du diagramme de Debye-Scherrer (*fig.* 1). Finalement pour une teneur en oxyde de terre rare de 10 % mol environ ($x = 0,18$), on obtient une solution solide cubique. Le volume de la maille croît régulièrement en fonction de x et l'on n'observe aucune discontinuité au passage de la structure quadratique à la structure cubique (*fig.* 2).

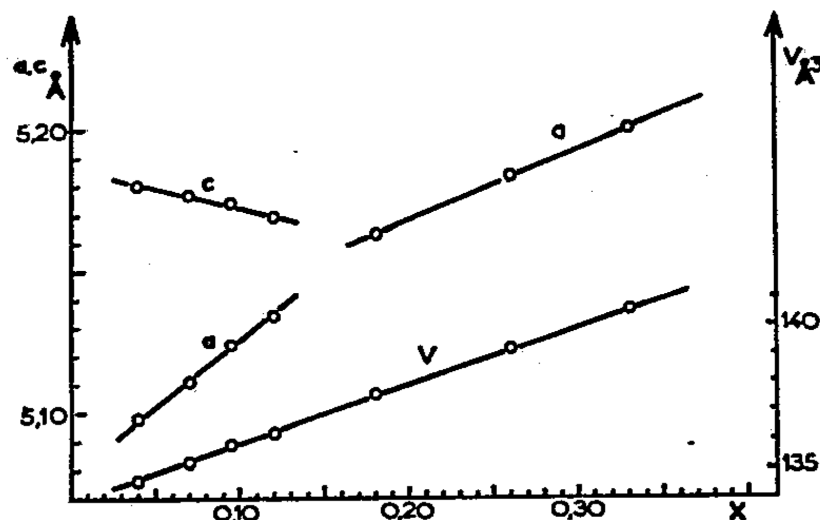


Fig. 2. — Variation en fonction de x des paramètres cristallins et du volume de la maille des solutions solides $Zr^{4+}_{1-x}Gd^{3+}_{x}O^{2-}_{2-(x/2)}\square_{x/2}$ au-dessus de 2 000° C.

2° Les échantillons sont ensuite chauffés à une température inférieure, à 1400° par exemple. On observe alors sur le diagramme de Debye-Scherrer la présence des interférences de deux solutions solides, l'une quadratique, l'autre cubique. Le domaine d'homogénéité de la phase cubique est donc séparé de celui de la phase quadratique par un domaine biphasé cubique + quadratique dont nous avons déterminé les limites. Son étendue est d'autant plus faible que la température est plus élevée. Il cesse à une température limite T_L au-dessus de laquelle la transition quadratique-cubique s'effectue d'une manière continue. La température T_L est d'autant plus élevée que le rayon ionique de l'élément des terres rares est plus élevé :

Systèmes.......	ZrO_2-La_2O_3.	ZrO_2-Nd_2O_3.	ZrO_2-Sm_2O_3.	ZrO_2-Gd_2O_3.	ZrO_2-Yb_2O_3.
r^{3+} (Å)......	1,14	1,04	1	0,97	0,86
T_L (°C).....	$> T_F$	$>$ 2 000	2 000	1 800	1 500

Dans le système ZrO_2-La_2O_3 la température T_L serait supérieure à la température de fusion de la solution solide; on n'observe pas l'évolution continue mise en évidence pour les autres systèmes.

Ces expériences nous permettent de préciser les diagrammes d'équilibre des systèmes zircone-oxyde de terre rare. Ces diagrammes se rattachent à deux types :

a. Premier type. — Le domaine biphasé quadratique + cubique atteint la courbe du solidus.

Exemple : système ZrO_2-La_2O_3 (*fig.* 3 *a*).

b. Deuxième type. — Le domaine biphasé cesse à la température T_L. Exemples : ZrO_2-Nd_2O_3 ; ZrO_2-Sm_2O_3 ; ZrO_2-Gd_2O_3 ; ZrO_2-Yb_2O_3 (*fig.* 3 *b*).

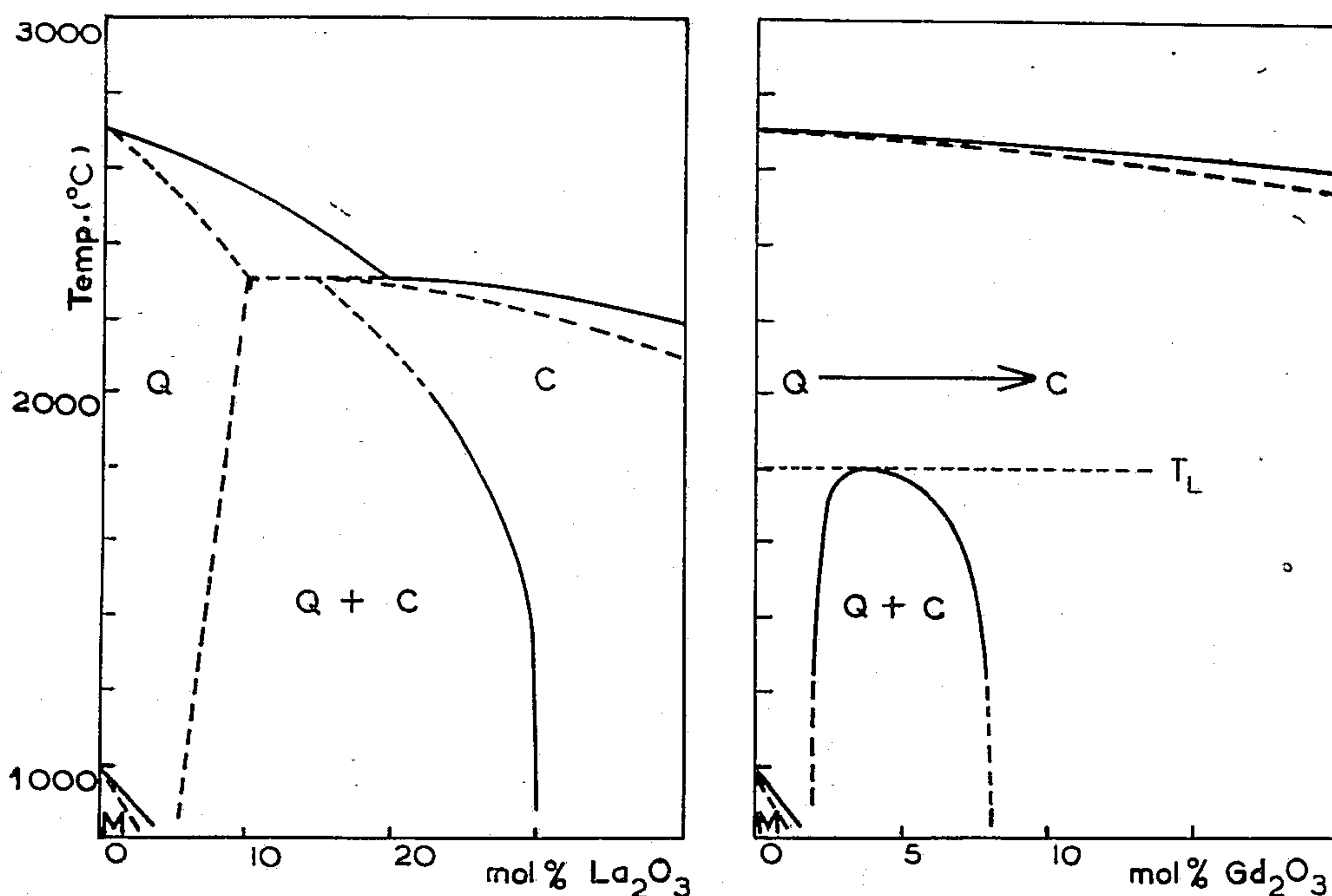


Fig. 3. — Diagrammes d'équilibre des systèmes zircone-oxyde de terre rare pour les faibles teneurs en oxydes de terres rares.
a. Zr O_2-La_2 O_3 ([5]); *b.* Zr O_2-Gd_2 O_3.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

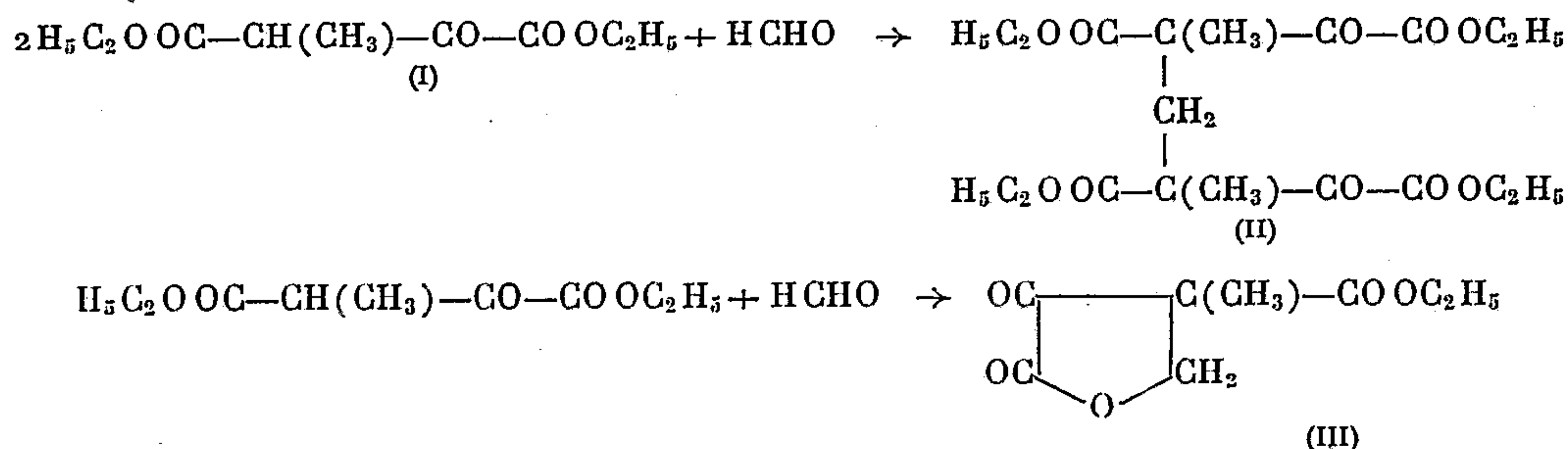
([1]) A. Dietzel et H. Tober, *Ber. D. K. G.*, 30, 1953.
([2]) J. Stöcker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 695.
([3]) Mme Perez y Jorba, R. Collongues et J. Lefèvre, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1237.
([4]) J. Stöcker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 431.
([5]) F. H. Brown et P. Duwez, *J. Amer. Cer. Soc.*, 38, 1955, p. 95.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude du mécanisme des réactions d'hydroxycarbonylation.* Note (*) de Mme **Emmanuel Gordon**, Mlle **Régine Onno** et M. **Henry Gault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Un mécanisme est proposé pour la formation, par condensation aldéhydique de l'ester oxalacétique, des esters alcoylidène-bis-oxalacétiques qui prennent naissance en deux étapes successives, la 1re étant une réaction d'hydroxycarbonylation suivie d'une réaction de déshydratation et la 2e une réaction de fixation d'une 2e molécule d'ester oxalacétique sur le composé éthylénique intermédiairement formé.

Au cours de nos recherches sur les condensations aldéhydiques de l'ester oxalacétique, nous nous sommes proposé de préparer l'ester méthylène-bis-méthyloxalacétique par condensation du formaldéhyde avec l'ester méthyloxalacétique en présence de pipéridine.

Alors que l'un de nous ([1]) avait déjà tenté sans succès, d'effectuer cette condensation, nous avons pu isoler, à côté de l'ester méthyloxalacétique (I) non entré en réaction, non pas l'ester méthylène-bis-méthyloxalacétique (II) attendu, qui résulterait de l'entrée en réaction de 2 mol d'ester pour 1 d'aldéhyde, mais bien l'ester méthyl-3-cétoparaconique (III) résultant de l'entrée en réaction d'une seule molécule d'ester et de 1 mol d'aldéhyde.



Voici le mode opératoire que nous avons suivi :

On mélange 50 g (0,25 mol) d'ester méthyloxalacétique et 25 cm³ (0,12 mol CH_2O) d'une solution de formaldéhyde à 30 %. On ajoute 40 cm³ d'alcool pour homogénéiser le mélange puis on introduit 3 cm³ de pipéridine, en maintenant la température de la réaction entre 0 et 5°. Le pH est environ de 5. La solution est conservée 36 h. à cette température puis l'alcool est évaporé sous vide et le résidu repris à l'éther; la solution éthérée, lavée à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer la pipéridine, puis à l'eau, est séchée et évaporée. Le résidu brut (49 g) est fractionné sous vide poussé. La 1re fraction (25 g) est constituée par l'ester méthyloxalacétique non entré en réaction, c'est-à-dire la moitié de l'ester mis en œuvre.

La 2e fraction (23 g; $É_{0,1}$ 98-100°), a été identifiée par l'analyse pondérale, l'indice de réfraction et le point de fusion de son anilide, à l'ester méthylcétobutyrolactone-carboxylique, bien que son point d'ébullition diffère légèrement de celui indiqué par Schinz ([2]).

La condensation de l'ester oxalacétique non substitué, en milieu aqueux, avec le formaldéhyde donne, elle, naissance à deux produits différents, suivant les conditions opératoires. C'est ainsi qu'avec la pipéridine comme catalyseur, on obtient l'ester méthylène-bis, alors qu'avec l'énolate de potassium, c'est l'ester lactonique qui se forme ([3]), mais jusqu'à présent nous n'avions pas isolé ce dernier ester dans les conditions de l'essai cité plus haut. Le but de cette Note est de donner une explication de cette réaction qui paraît anormale, en précisant qu'il ne s'agit là que de réactions *en milieu aqueux*.

Les condensations aldéhydiques des esters β-cétoniques ont été étudiées successivement par différents auteurs; H. Gault et P. Rumpf ([4]) ont indiqué le mécanisme de cette réaction de β-hydroxycarbonylation : l'aldéhyde existant dans l'eau sous forme d'hydrate se fixe sur la double liaison énolique de l'ester β-cétonique, avec élimination consécutive d'une molécule d'eau et formation d'un cétol. Il nous semble raisonnable de penser que le 1er stade de la réaction est le même dans tous les cas, qu'il s'agisse de la formation consécutive du composé lactonique ou du composé bis.

Dans cette 1re étape, la base B a pour effet de détacher un proton de la molécule associante en la transformant en ion carbéniate-énolate.

Cet ion ainsi formé fixe les éléments de l'aldéhyde hydraté, le carbone positif de la molécule associée partageant le doublet d'électrons libre du carbone en α de la fonction cétone.

$$H_5C_2OOC-CO-\bar{C}H-COOC_2H_5 + R-\overset{+}{C}\begin{matrix}\diagup \bar{O} \\ \diagdown H\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H_5C_2OOC-CO-\underset{\displaystyle R-CH-\underline{O}}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5 + BH^+ \\ \downarrow \\ H_5C_2OOC-CO-\underset{\displaystyle R-CHOH}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5 + B \end{matrix}$$

(IV)

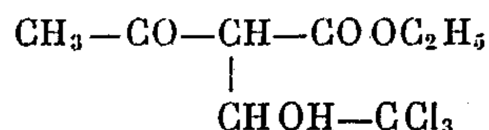
Le cétol (IV) est en général instable et le produit final de la réaction de condensation dépend de la nature de la molécule associante, de la molécule associée et des conditions expérimentales suivies.

Le cétol (IV) peut par déshydratation conduire au dérivé éthylénique correspondant, cette déshydratation s'effectuant en milieu acide, mais pouvant aussi s'effectuer en présence de base ([5]).

C'est ainsi que Knœvenagel ([6]), puis H. Gault et coll. ([7]) ont obtenu l'ester éthylidène-acétylacétique, Wulfing ([8]) l'ester méthylène-acétyl-acétique.

Lorsque le radical R est électropositif (R=H ou CH_3), on obtient très facilement le dérivé alcoylidénique et c'est probablement à partir de celui-ci que se forme le produit bis, comme nous le verrons plus loin. Au contraire, lorsque R est fortement électronégatif, c'est-à-dire qu'il attire à lui les électrons de l'oxygène du groupement OH voisin, la

liaison C—OH est stable. Ainsi Mennicken ([9]) a pu isoler le composé



Lorsque la molécule associante est l'ester oxalacétique, le cétol obtenu peut, indépendamment de la nature de R, subir une transestérification interne conduisant au composé lactonique correspondant (esters cétoparaconiques).

Nous n'avions observé, jusqu'à présent, la formation du composé lactonique que dans un milieu basique ($pH > 7$) ou franchement acide ($pH \sim 1$) alors qu'en présence de bases secondaires, soit en petites quantités, soit en quantité stœchiométrique (pH 5-6), c'est l'ester bis ou l'ester éthylénique qui se forme, de même qu'en milieu acide tamponné (pH 5) ([10]). Dans le cas particulier qui nous occupe, nous supposons que la condensation de l'ester méthyloxalacétique avec le formaldéhyde a bien été, au premier stade, génératrice du cétol, mais la déshydratation consécutive n'a pu se produire, le carbone médian ne portant plus d'hydrogène.

Le groupement hydroxyméthyle se trouvant en position favorable par rapport à l'un des groupements carboxéthyles, la lactonisation s'est faite spontanément ou plus vraisemblablement au moment de la distillation de l'alcool. On peut penser, et ceci le confirmerait, que les esters bis se forment par addition de Michaël d'une 2ᵉ molécule de β-cétoester jouant le rôle d' « addendum » sur le composé éthylénique formé, l' « accepteur » dont la double liaison C=C est fortement activée par les groupements activateurs $—COOC_2H_5$ et —CO qui l'entourent.

Cette réaction s'effectue le plus souvent en présence de bases secondaires et nous nous trouvons tout à fait dans les conditions d'une telle addition. Notons que P. Pastour ([11]) a raisonné d'une façon analogue à propos de la condensation du benzaldéhyde avec l'acétylacétanilide.

Nous signalons enfin que notre hypothèse permet d'expliquer les résultats négatifs qu'ont obtenus P. Rumpf et E. La Rivière ([12]) en cherchant à préparer la méthylène-bis-α-méthylacétylacétone par condensation du formaldéhyde avec l'α-méthylacétylacétone.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) H. Gault, *Bull. Soc. Chim.* (4), 3, 1907, p. 390.
(2) Schinz et Hinder, *Helv. Chim., Acta*, 1947, p. 1349.
(3) H. Gault et coll., *Ann. Chim.*, 6, 1951, p. 220.
(4) H. Gault et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 499.
(5) Alexander, *Ionic organic Reactions*, 1950, p. 180.
(6) Knœvenagel et Klages, *Ann.*, 281, 1894, p. 84.
(7) H. Gault et Wendling, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 3, 1936, p. 53, 369, 549;
(8) Wulfing, D. P. 80.216.
(9) G. Mennicken, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1239.
(10) E. Elkik, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1188.
(11) P. Pastour, *Thèse Doctorat*, Paris, 1956.
(12) P. Rumpf et E. La Rivière, Communication verbale.

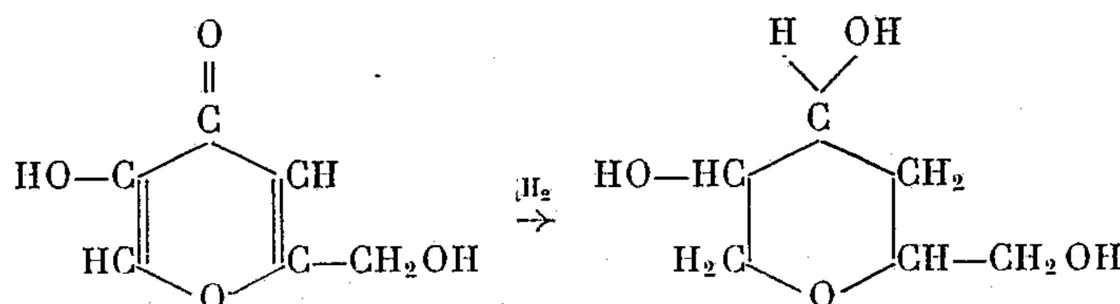
(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée, C.N.R.S., Bellevue.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation de l'acide kojique à la synthèse de dérivés du glycérol.* Note (*) de MM. **Olivier Riobé** et **Valentin Hérault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les fonctions alcool secondaire de l'acide kojique hexahydrogéné sont bloquées par une cétone. Après transformation de la fonction alcool primaire en éther chloré, l'action sur cet éther de l'alliage sodium-potassium permet de passer à l'allyl-glycérol, hydrogéné catalytiquement en hexane triol.

A la suite d'un récent brevet américain (1) sur la préparation de l'acide kojique hexahydrogéné, nous publions quelques travaux effectués à la même époque sur les applications de l'acide kojique (produit de la Société chimique Rhône-Poulenc).

Divers essais (2), (3), (4) d'hydrogénation de l'acide kojique (ou époxy-1.5 hexadiène-1.4 diol-2.6 one-3) n'avaient donné aucun résultat bien défini. Nous avions alors essayé, sans succès apparent, la réduction par les hydrures mixtes. Mais, en soumettant l'acide kojique en solution dans l'alcool, à l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney, à 70-100° sous 100 kg de pression, nous avons obtenu quantitativement l'acide hexahydrokojique, ou époxy-1.5 hexane triol-2.3.6 ($C_6H_{12}O_4$) :

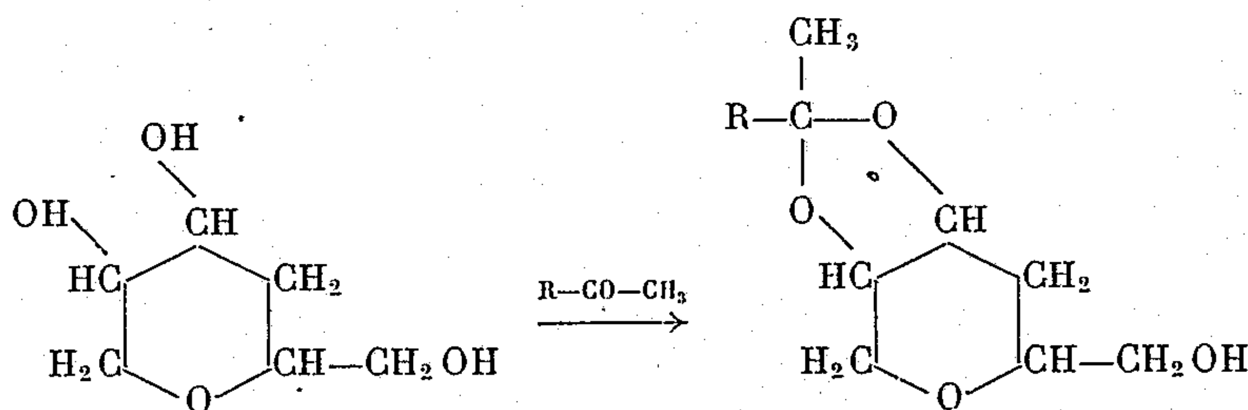


C'est un liquide légèrement verdâtre, très visqueux, soluble à chaud dans l'eau et l'éthanol, bouillant sans décomposition à 212-215° sous 13 mm; $d_4^{13,5}$ 1,320; $n_D^{13,5}$ 1,5073. Calculé %, C 48,65; H 8,11; O 43,24; trouvé %, C 48,50; H 8,10; O 43,25.

Triphényluréthane $C_{27}H_{27}N_3O_7$: F 155°; N %, calculé 8,32; trouvé 8,35.

Triacétate $C_{12}H_{18}O_7$: $É_{15}$ 195-197°; $d_4^{20,5}$ 1,205; $n_D^{20,5}$ 1,4580. Calculé %, C 52,55; H 6,57; trouvé %, C 52,70; H 7,60.

Les deux fonctions alcool secondaire ont pu être bloquées par l'acétone, ou plus facilement par la méthyléthylcétone, en présence d'acide paratoluène sulfonique, suivant la technique de Newmann et Renoll (5) :

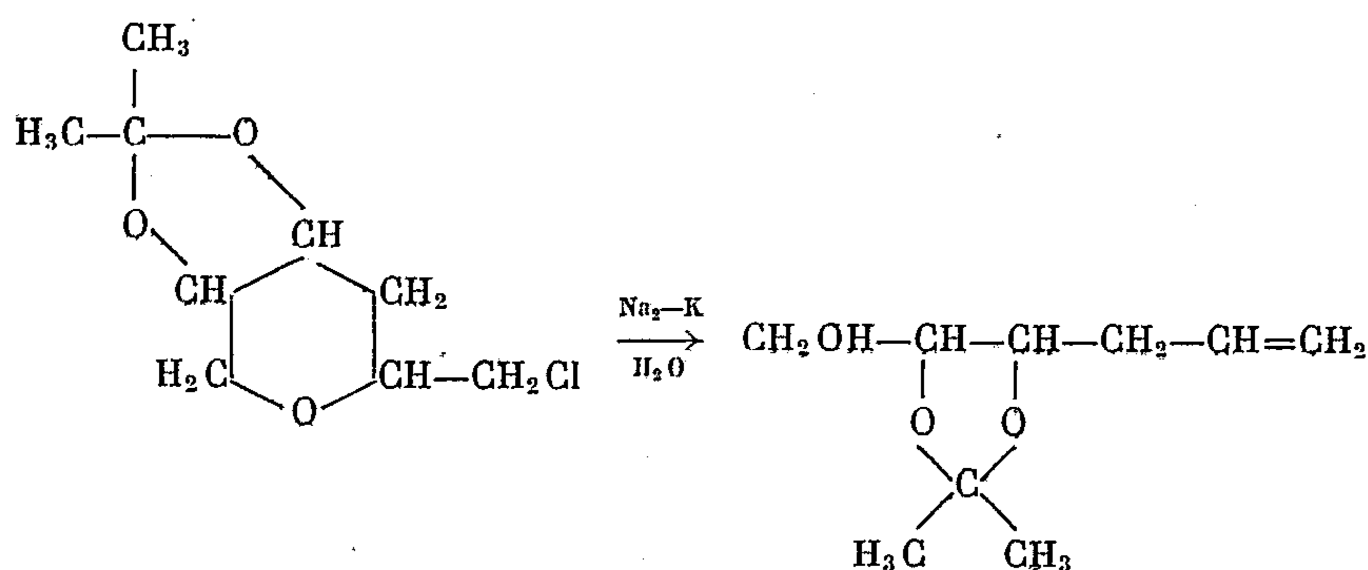


$R = CH_3$: *Diméthyl-2'.2' dioxolano-4'.5'/4.5 hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne* (I) ($C_9H_{16}O_4$) : $É_{17}$ 149-151°; $d_4^{19,5}$ 1,171; $n_D^{19,5}$ 1,4695. Calculé %, C 57,45; H 8,51; trouvé %, C 56,70; H 8,60.

$R = C_2H_5$: *Méthyléthyl-2'.2' dioxolano-4'.5'/4.5 hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne* (II) ($C_{10}H_{18}O_4$) : $É_{19}$ 161-163° d_4^{20} 1,122; n_D^{20} 1,4720. Calculé %, C 59,41; H 8,91; trouvé %, C 59,40; H 9,20.

La fonction alcool primaire libre est facilement estérifiée par $SOCl_2$. Avec le produit (I) on obtient le *diméthyl-2'.2' dioxolano-4'.5'/4.5 chlorométhyl-2 tétrahydropyranne* ($C_9H_{15}O_3Cl$) : $É_{20}$ 134-135°; d_4^{26} 1,179; n_D^{26} 1,4705. Cl %, calculé 17,19; trouvé 16,25.

Traité par l'alliage sodium-potassium, le cycle tétrahydropyrannique s'ouvre suivant le mécanisme classique ([6]) :



Le *diméthyl-2.2 allyl-4 hydroxyméthyl-5 dioxolane* ($C_9H_{16}O_3$) obtenu bout à 115-116° sous 20 mm; $d_4^{21,5}$ 1,024; $n_D^{21,5}$ 1,4550. Calculé %, C 62,79; H 9,30; trouvé %, C 62,55; H 9,55.

L'hydrolyse acide conduit à l'*hexène-5 triol*-1.2.3 (allyl-glycérol) ($C_6H_{12}O_3$) : $É_{24-25}$ 172-173; n_D^{24} 1,4870; F 40°. Calculé %, C 54,54; H 9,09; trouvé %, C 53,85; H 9,05.

Triphényluréthane $C_{27}H_{27}O_6N_3$: F 175°; N %, calculé 8,59; trouvé 8,50.

L'hydrogénation catalytique de l'allyl-glycérol en présence de nickel de Raney sous pression normale donne l'*hexane triol*-1.2.3 ($C_6H_{14}O_3$) : F 63°. Calculé %, C 53,73; H 10,45; trouvé %, C 52,20; H 10,55.

Triphényluréthane $C_{27}H_{29}O_6N_3$: F 198°; N %, calculé 8,55; trouvé 8,50.

Ces deux derniers dérivés avaient déjà été isolés ([7]), ([8]) mais les constantes n'en étaient pas déterminées.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

([1]) U. S. Patent, n° 2.850.508, 2 septembre 1958.
([2]) TRAETTA-MOSCA, *Ann. Chim. appl.*, 1, 1914, p. 477.
([3]) ARMIT et NOLAN, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 3023.
([4]) MAURER, *Ber.*, 64, 1931, p. 2338.
([5]) NEWMANN et RENOLL, *J. Amer. chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1621.
([6]) *Organic Synthèses*, III, 1955, p. 698.
([7]) L. HOUGH, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3066.
([8]) DELABY, *Ann. Chim.* 19, 1923, p. 275.

(*Université Catholique de l'Ouest, Angers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de l'o-xylène.* Note (*) de

MM. **Robert Granger**, **Henri Orzalesi** et **Alain Muratelle**,

présentée par M. Marcel Delépine.

L'*o*-xylène est comparé au toluène soit dans la chlorométhylation, soit par la fermeture des acides (méthyl-3′ phényl)-3 et (diméthyl-3′.4′ phényl)-3 phényl-3 propioniques. Par rapport à la position *ortho* du toluène, la position 3 de l'*o*-xylène est défavorisée dans la réaction de chlorométhylation, tandis qu'elle serait favorisée dans la réaction de cyclisation.

Si l'on tient compte que chaque sommet de l'*o*-xylène est soumis à l'effet d'un groupe méthyle en *méta* par rapport à lui, et que, par ailleurs cet effet est très réduit dans le toluène, les sommets 3 et 6 deviennent comparables à la position *ortho* du toluène, et 4 et 5 à la position *para*. Bien que les pourcentages des isomères de position formés au cours d'une réaction dépendent du réactif substituant, il demeure possible de comparer ces deux hydrocarbures. Pour cela, on déterminera dans une même réaction, d'une part, le rapport du taux de formation des dérivés 3 et 4 de l'*o*-xylène et d'autre part, celui des isomères *ortho* et *para* du toluène.

Nous avons examiné sous l'angle quantitatif, la formation des isomères dans deux réactions de l'*o*-xylène en les comparant aux réactions correspondantes du toluène.

1. *Chlorométhylation.* — La réaction de chlorométhylation a été choisie parce que nous avions remarqué qu'après transformation des deux dérivés chlorométhylés en acides diméthylbenzoïques, il était possible de séparer quantitativement ces derniers, à l'état de sel de baryum.

En 1934, J. von Braun et J. Nelles (1) ont montré que les isomères 3 et 4 monochlorométhylés prenaient naissance dans le rapport 2/3.

Nous avons effectué la chlorométhylation en suivant une technique donnée par R. T. Arnold et R. Barnes pour la tétraline (2). Dans cette opération, le mélange des dérivés chlorométhylés correspond à un rendement de 70,7 %, par rapport à l'*o*-xylène; les deux dérivés chlorométhylés, non séparés, sont transformés en diméthylbenzaldéhydes, oxydés ensuite par l'oxyde d'argent en acides diméthylbenzoïques. Les acides sont séparés sous forme de sels de baryum, le diméthyl-3.4 benzoate de baryum étant 23 fois moins soluble dans l'eau à 25° que le diméthyl-2.3 benzoate. L'analyse des acides permet de considérer que le mélange des dérivés chlorométhylés est constitué par 17,7 % d'isomère 3 et 82,3 % d'isomère 4.

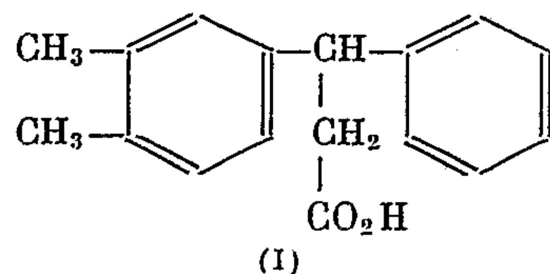
La chlorométhylation du toluène, plus étudiée, fait ressortir, suivant les conditions expérimentales, un taux en dérivé *ortho* variant de 40 à 50 %, tandis que celui du *para* oscille entre 50 et 60 % (3), (4), (5). L'isomère *meta*, signalé en 1953, par H. C. Brown et K. L. Nelson ne représenterait que 1 à 4 % du mélange (4), (5).

Nous avons reproduit cette réaction dans des conditions opératoires identiques à celles employées pour l'*o*-xylène. Les chlorométhyltoluènes ont été séparés avec un rendement de 69,6 %. Le *p*-toluate de baryum étant à 25°, 12,5 fois moins soluble dans l'eau que l'*o*-toluate, les acides correspondants ont été isolés.

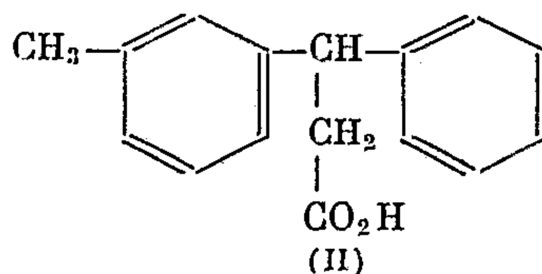
A partir du poids de chacun de ces acides, il a été établi que le mélange des chlorométhyltoluènes contient les isomères *ortho* et *para*, dans le rapport : 43/57.

Des expériences précédentes, il ressort que les positions 3 et 4 de l'*o*-xylène sont attaquées par le réactif dans le rapport 0,21, tandis que chacune des deux positions *ortho* du toluène entre en réaction, par rapport à la position *para* dans le rapport 0,37.

2. *Cyclisation intramoléculaire.* — J. von Braun, G. Manz et E. Reinsch ayant montré (6) que la cyclisation du chlorure de l'acide (méthyl-3' phényl)-3 phényl-3 propionique (II) s'effectuait uniquement en position *para* vis-à-vis du groupement méthyle, il nous parut intéressant de préciser les points de fermeture de l'acide (diméthyl-3'.4' phényl)-3 phényl-3 propionique (I).



(I)



(II)

L'acide (I) F 154° a été obtenu par condensation du diméthyl-3.4 benzhydrol F 68° (7) avec l'acide malonique à 140°, le chauffage s'accompagnant de décarboxylation. Le chlorure de l'acide (I) $É_3$ 183-184°, traité par le chlorure d'aluminium en milieu sulfo-carboné, donne naissance à un mélange de phényl-3 diméthyl-6.7 indanone F 101-101°,5 (III) et de phényl-3 diméthyl-5.6 indanone F 121-122° (IV).

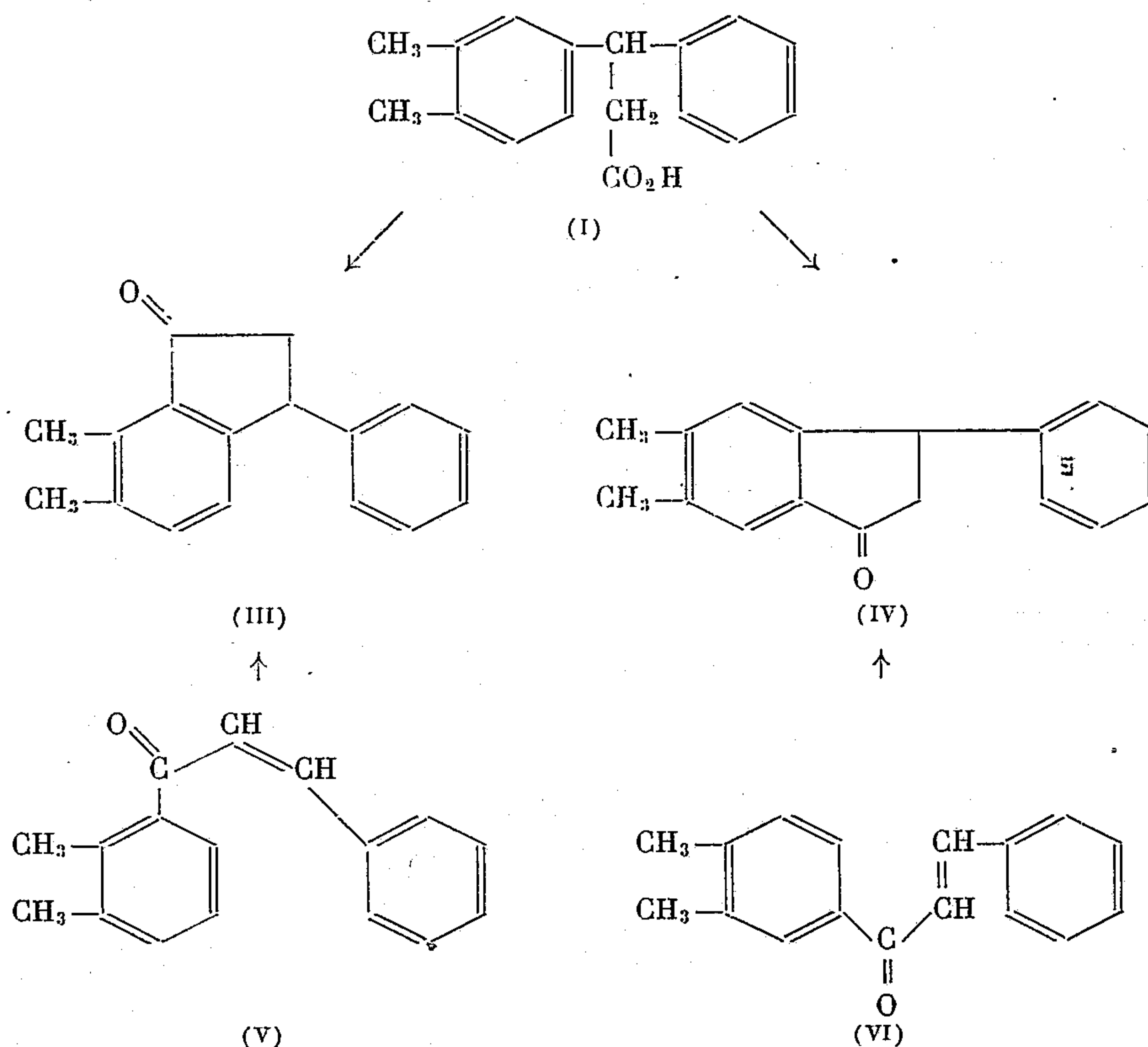
Ces deux cétones (III) et (IV) apparaissent également lorsque l'acide (I) est chauffé pendant 2 h à 100-105° avec l'acide polyphosphorique.

La structure des indanones (III) et (IV) a été établie par isomérisation des cétones α-éthyléniques (V) et (VI).

La cétone (V) F 57°, résulte de la condensation de la diméthyl-2.3 acétophénone (DNP F 198-198°,5) avec l'aldéhyde benzoïque. Elle s'isomérise aisément en indanone (III) F 101-101°,5 par chauffage avec le chlorure d'aluminium en milieu sulfure de carbone.

La cétone (VI) F 72-73°, déjà connue (8), issue de la diméthyl-3.4 acétophénone, ne s'isomérise pas dans les conditions habituelles; ce n'est que par contact avec le mélange de chlorure de sodium et de chlorure d'aluminium en fusion qu'elle subit la cyclisation et se transforme en un mélange de cétones d'où l'on isole l'indanone (IV) F 122°.

Le rapport entre les deux indanones (III) et (IV) résultant de la cyclisation de l'acide (I) est de 17 à 83.



Cette étude montre donc une différence de comportement des noyaux de l'*o*-xylène et du toluène, difficilement interprétable puisque la position *ortho* du toluène est favorisée par rapport à la position correspondante de l'*o*-xylène dans la réaction de chlorométhylation, tandis qu'elle se trouve, au contraire, défavorisée dans la réaction de cyclisation intramoléculaire considérée.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) J. von Braun et J. Nelles, *Ber.*, 67, 1934, p. 1094.
(2) R. T. Arnold et R. Barnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2393.
(3) P. Hill et W. F. Short, *J. Chem. Soc. London*, 1935, p. 1123.
(4) N. Rabjohn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5479.
(5) H. C. Brown et K. L. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6292.
(6) J. von Braun, G. Manz et E. Reinsch, *Ann.*, 468, 1929, p. 277.
(7) E. Ebbs, *J. Prakt. Chem.*, 35, p. 277.
(8) K. V. Auwers et E. Risse, *Ann.*, 502, 1933, p. 282.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation des α-oximinocétones en milieu ammoniacal.* Note de M[me] **Suzanne Samné** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrogénation sous pression des α-oximinocétones : R—CO—C(R')=NOH, en présence de nickel de Raney et en solution alcoolique ammoniacale, aboutit, le plus souvent, à la formation d'α-aminoalcools et ne conduit qu'exceptionnellement aux α-diamines.

Nous avons montré précédemment (1) que l'hydrogénation des α-dioximes sous la pression atmosphérique, en présence de nickel de Raney, permet généralement d'obtenir les α-diamines correspondantes. Toutefois, certaines dioximes ne s'hydrogènent pratiquement pas, dans ces conditions. Nous avons constaté, depuis, que celles qui constituent les réactifs les plus sensibles du nickel sont dans ce cas. L'hydrogénation semble alors arrêtée par une formation abondante, et assez inattendue, du sel de nickel de la dioxime.

Aussi bien avec l'espoir d'éviter cet inconvénient, que pour simplifier la préparation des α-diamines, nous avons essayé de procéder à l'hydrogénation directe des α-oximinocétones : R—CO—C(R')=NOH, en opérant sous pression et en milieu ammoniacal, pensant ainsi obtenir en même temps l'hydrogénation de la fonction oxime et la transformation du groupement cétone en amine, comme il arrive assez aisément avec les cétones simples. Ceci aurait permis d'éviter le passage par les dioximes, dont la meilleure préparation consiste précisément à partir des oximinocétones.

L'hydrogénation des α-oximinocétones a été effectuée en solution dans l'alcool méthylique saturé d'ammoniac, sous une pression d'hydrogène de 120 à 150 kg/cm² et à une température de 100 à 150°.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Oximinocétones.	Produit d'hydrogénation.	Point d'ébullition ou de fusion (°C/mm).	Rdt (%).	Dérivé.
$CH_3—CO—CH=NOH$... (I)	$CH_3—CH(OH)—CH_2—NH_2$	É 155-160/$_{760}$	56	Chloroplatinate F 200°
$CH_3—CO—C(CH_3)=NOH$..... (II)	$CH_3—CH(OH)—CH(CH_3)—NH_2$	É 158-165/$_{760}$	30	Chloroplatinate F 180°
$CH_3—CO—C(C_2H_5)=NOH$..... (III)	$CH_3—CH(OH)—CH(C_2H_5)—NH_2$	É 80- 90/$_{18}$	50	Chloroplatinate F 120°
$CH_3—CO—C((n)C_5H_{11})=NOH$..... (IV)	$CH_3—CH(NH_2)—CH(C_5H_{11})—NH_2$	É 85/$_{15}$	30	Sulfate F au-dessus de 300°
$CH_3—CO—C(C_6H_5)=NOH$..... (V)	$CH_3—CH(OH)—CH(C_6H_5)—NH_2$	F 85	75	–

Seule l'oximino-3 octanone-2 (IV) a pu être transformée dans ces conditions en diamine, avec un rendement de 30 %. La diamine formée, qui donne facilement le sulfate neutre : H_2SO_4, $C_8H_{20}N_8$, est identique à celle obtenue précédemment par hydrogénation de la diamine [1].

Avec les autres oximinocétones étudiées, nous n'avons pu isoler que les aminoalcools, avec des rendements de 30 à 75 %. Ces composés, à odeur fortement aminée, ont pu être caractérisés facilement à l'état de chloroplatinates cristallisés.

Il semble donc que la transformation du groupement CO en amine, qui s'effectue en général assez aisément dans ces conditions avec les cétones simples, soit plus difficile, ici, où le groupement carbonyle est voisin d'une fonction oxime. Rappelons aussi que l'hydrogénation des α-dioximes en α-diamines est généralement, elle aussi, plus difficile que celle des oximes simples.

Signalons enfin, que si la présence d'ammoniac ne nous a permis qu'exceptionnellement d'atteindre les α-diamines, elle améliore cependant le rendement en aminoalcools lorsque la réaction paraît s'arrêter à ce stade : c'est ainsi, par exemple, que l'oximinométhylbenzylcétone (V) conduit, en solution alcoolique ammoniacale à l'oximinoalcool, avec un rendement de 75 %, tandis que, dans les mêmes conditions de température et de pression, mais en l'absence d'ammoniac, nous avons obtenu le même aminoalcool, mais avec un rendement de 55 % seulement.

Ce résultat est à rapprocher des travaux de M. Delépine et A. Horeau [2] sur l'hydrogénation des cétones en alcools, en présence de nickel de Raney, et desquels il résulte que l'alcalinisation par la soude améliore considérablement les rendements.

(1) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 376.
(2) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 4, 1937, p. 31.

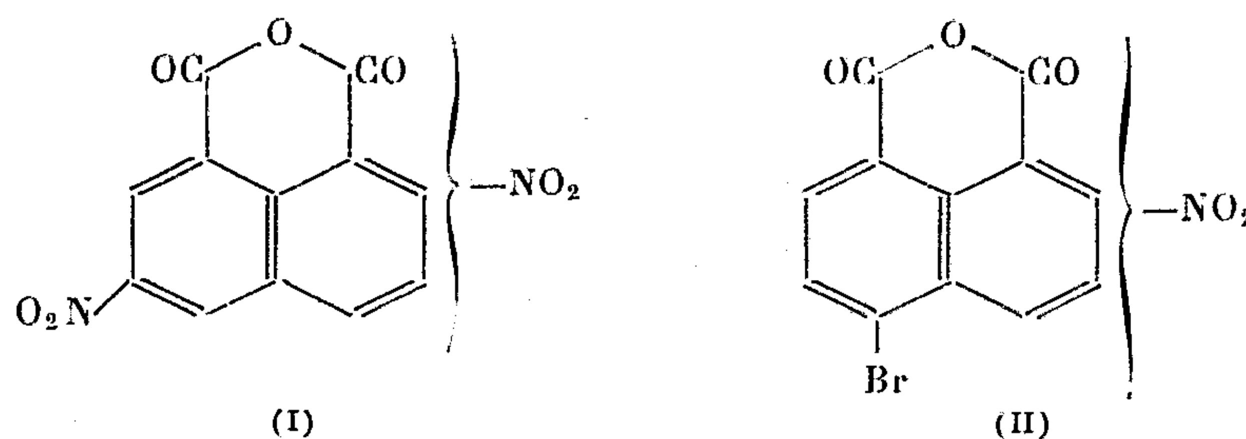
(*Laboratoire de Chimie* 9, *P. C. B.*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés complexantes des anhydrides dinitronaphtalique et bromonitronaphtalique.* Note de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï** et **Pierre Jacquignon**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Il est montré que l'anhydride dinitro-3, *x* naphtalique (produit de dinitration de l'anhydride naphtalique) et l'anhydride bromo-4 nitro-*x* naphtalique (produit de mononitration de l'anhydride bromo-4 naphtalique) se comportent tous deux comme d'excellents « accepteurs » d'électrons.

Dans une Note récente [1], nous avons montré que si l'anhydride naphtalique est un mauvais « accepteur » d'électrons, l'introduction, soit d'un atome de brome, soit d'un groupement nitro, dans cette molécule, fait apparaître immédiatement des propriétés complexantes vis-à-vis des combinaisons polycycliques. Il était alors à prévoir que l'introduction, soit de *deux* groupements nitro, soit *à la fois* d'un groupement nitro et d'un atome de brome serait encore plus efficace de ce point de vue, et conduirait à des « accepteurs » d'électrons encore meilleurs. La présente Note montre que l'expérience confirme ces prévisions.

Lorsqu'on nitre l'anhydride naphtalique dans des conditions plus énergiques que dans le cas de la préparation de l'anhydride nitro-3 naphtalique, on obtient un dérivé dinitré [2] dans la molécule de laquelle la position du deuxième groupement nitro introduit n'a pas encore pu être déterminée, et nous appellerons donc ce dérivé : anhydride dinitro-3,



(I) (II)

x-naphtalique (I). Ce composé, qui cristallise du toluène en fines aiguilles jaunâtres, F 214°, nous a fourni une série de complexes d'addition (de type 1 : 1), en général fortement colorés, avec des donneurs d'électrons variés. Voici les caractères d'une vingtaine de ces complexes :

1° (I) + *pyrène :* aiguilles orangé capucine (de l'acide acétique), F 280° (décomp. > 230°);
2° (I) + *diméthyl*-3.4 *pyrène :* belles aiguilles orangé foncé, F 276° (décomp. > 235°);
3° (I) + *naphtalène :* aiguilles jaunes, se dissociant au-dessus de 120-130°;
4° (I) + *acénaphtène :* aiguilles orangées, F 181° (dissoc. à partir de 130°);
5° (I) + *β-méthoxynaphtalène :* aiguilles orangées, F 155° (dissoc. au-dessous de 130°);
6° (I) + *thianaphtène :* aiguilles jaune ocre, se dissociant totalement à 145°;
7° (I) + *phénanthrène :* aiguilles brillantes, jaune vif, F 219° (dissoc. > 195°);
8° (I) + *rétène :* aiguilles jaune vif, brillantes, F 206° (dissoc. > 160°);
9° (I) + *anthracène :* paillettes orangées, F 199° (dissoc. > 165°);
10° (I) + *fluorène :* aiguilles brillantes, jaune clair, F 160° (dissoc. > 120°);

11° (I) + *benzo*-1.2 *anthracène* : prismes brillants, orangé rouge, F 232° (déc. > 225°);
12° (I) + *triméthyl*-3′.9.10 *benzo*-1.2 *anthracène* : aiguilles violet foncé brillant, F 215-216° (déc > 200°);
13° (I) + *méthyl*-20 *cholanthrène* : aiguilles marron foncé, F 246° (déc. > 240°);
14° (I) + *triphénylène* : aiguilles jaune serin, F 303° (subl. > 270°);
15° (I) + *pérylène* : paillettes brillantes, brun chocolat, F 319° (déc. > 295°);
16° (I) + *carbazole* : aiguilles orangé brillant, F 235° (déc > 190°);
17° (I) + *tétrahydro*-1.2.3.4 *carbazole* : paillettes brun violet brillant, F 185° (déc. > 150°);
18° (I) + *benzo*-3.4 *carbazole* : belles aiguilles rouge vif, F 276° (déc. > 270°);
19° (I) + *imino*-4.5 *phénanthrène* : aiguilles violacées, F 271° (déc. > 228°).
Il est intéressant de noter que le *benzo*-2.3 *carbazole* n'a pas fourni de complexe.

Un second « accepteur » d'électrons très actif est l'anhydride bromo-4 nitro-*x* naphtalique (I) que nous avons obtenu avec d'excellents rendements en ajoutant à basse température (< 30°) une solution de 2 g d'acide nitrique fumant ($d = 1{,}48$) dans 15 ml d'acide sulfurique à une solution de 7 g d'anhydride bromo-4 naphtalique [3] dans l'acide sulfurique; on verse sur de la glace, essore le précipité, le lave à grande eau et le recristallise dans l'acide acétique dont il se sépare en aiguilles soyeuses, jaunes, F 226° (décomp. > 220°) ($C_{12}H_4O_5Br$, calculé %, C 44,7; H 1,2; N 4,3; trouvé %, C 44,8; H 1,2; N 4,3). Ce composé fournit avec la N, N-diméthylaniline et la N, N-diéthylaniline une coloration brun rouge, et avec les composés polycycliques, des complexes d'addition de type 1 : 1 dont voici quelques exemples; ces complexes étant préparés et recristallisés dans l'acide acétique :

1° (II) + *pyrène* : paillettes orangées, F 220° (décomp. > 180°);
2° (II) + *diméthyl*-3.4 *pyrène* : prismes orangé foncé, F 215° (décomp. vers 180°);
3° (II) + *naphtalène* : prismes jaunes instables;
4° (II) + *β-méthoxynaphtalène* : aiguilles jaune d'or, F 231°;
5° (II) + *diméthyl*-2.7 *naphtalène* : aiguilles jaune vif, F 147° (dissoc. > 100°);
6° (II) + *thianaphtène* : complexe jaune non isolable;
7° (II) + *acénaphtène* : complexe jaune non isolable;
8° (II) + *anthracène* : complexe orangé en solution, non isolable;
9° (II) + *fluorène* : complexe jaune en solution, non isolable;
10° (II) + *phénanthrène* : aiguilles jaune foncé, F 151° (avec dissociation);
11° (II) + *benzo*-1.2 *anthracène* : longues aiguilles rouge brun, F 120°;
12° (II) + *triméthyl*-3′.9.10 *benzo*-1.2 *anthracène* : aiguilles rouge lie de vin, F 116°;
13° (II) + *méthyl*-20 *cholanthrène* : aiguilles rouge violacé, F 251°;
14° (II) + *rétène* : fines aiguilles jaunes, F 117°;
15° (II) + *triphénylène* : aiguilles jaune soufré, se décomposant au-dessus de 195°;
16° (II) + *pérylène* : aiguilles violettes, F 233° (décomp. > 220°);
17° (II) + *carbazole* : aiguilles orangées, F 184° (décomp. > 180°);
18° (II) + *tétrahydro*-1.2.3.4 *carbazole* : fines aiguilles violet foncé, F 163° (décomp. > 130°);
19° (II) + *benzo*-3.4 *carbazole* : prismes orangées, F 182°;
20° (II) + *imino*-4.5 *phénanthrène* : aiguilles rouge brique, F 248° (décomp. > 225°).

La comparaison des stabilités des complexes dérivés de (I) et de (II) montre que le groupement nitro possède une action favorisante plus forte qu'un atome de brome, et ceci est conforme aux prévisions de la théorie électronique. D'autre part, les composés (I) et (II) sont inférieurs tous

deux, en tant qu'accepteurs d'électrons, à l'anhydride bromo-4 dinitro-3,6 naphtalique dont les propriétés ont été décrites dans une Note récente (4).

(1) N. P. BUU-HOÏ et P. JACQUIGNON, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 717.
(2) F. ANSELM et F. ZUCKMAYER, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 32, 1899, p. 3284.
(3) C. GRAEBE, *Liebig's Annalen*, 237, 1903, p. 86.
(4) N. P. BUU-HOÏ et P. JACQUIGNON, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1909.

GÉOLOGIE. — *Existence, au Fezzan nord-occidental (Libye), de lacunes et discordances dans les séries du Continental intercalaire.* Note (*) de M. **Jean Philippe Lefranc**, présentée par M. Charles Jacob.

Les lacunes et les discordances légères relevées au sein des séries continentales intercalaires sont au nombre de trois : à la base des couches du Trias inférieur, du Jurassique moyen et du Crétacé inférieur. On les rapporte à la phase palatine et aux plissements matmatiens et « djeffariens » déjà connus en d'autres points de la marge septentrionale de la Plate-forme saharienne (Sud tunisien, Tripolitaine).

Trois séries ont été distinguées dans le Continental intercalaire du Nord-Ouest du Fezzan : Série de Zarzaïtine, Série de Taouratine et Série du Djoua ([1]). Il a été possible de préciser, de même, l'âge des différentes formations qui composent le Continental intercalaire, grâce aux fossiles, mais surtout grâce aux corrélations de faciès et aux contre-coups orogéniques ([2]).

Aux limites supérieures et inférieures des séries intercalaires, j'ai fait mention de lacunes et de discordances légères. Celles-ci doivent être replacées dans le cadre général des déformations tectoniques qu'on observe, échelonnées du début du Trias au début du Crétacé, sur la marge septentrionale de la Plate-forme saharienne. Elles sont plus particulièrement observables en Djeffara tunisienne et tripolitaine où les formations mésozoïques sont bien exposées et étudiées.

1. *Discordance à la base du Trias inférieur.* — Un grès micacé feuilleté gris verdâtre, gris beige parfois, affleure dans la partie orientale de la dépression comprise entre les dunes de l'Edeyen d'Oubari au Sud et la falaise de l'Adrar Ben Dr'ich au Nord. Il s'agit du grès de Tig'entourine, terme supérieur continental de la Série post-tassilienne.

Le grès paléozoïque présente de nombreuses et rapides variations de pendage, tandis que les grès et argiles de l'Adrar Ben Dr'ich, déposés au-dessus, ne manifestent aucune déformation notable. Leur partie inférieure, composée d'une argile rouge finement sableuse, ne montre qu'une diminution régulière d'épaisseur à partir du promontoire situé à 20 km plus à l'Ouest. La présence de lits gypseux dans les argiles du Continental post-tassilien est insuffisante pour expliquer la différence d'allure des deux formations.

A la lacune qui termine les dépôts paléozoïques, s'ajoute en outre, par conséquent, une déformation des couches précédant les sédiments argileux rouges.

L'indice de mouvements tectoniques, peu importants mais très nets cependant, à la base du Continental intercalaire, est à mettre en parallèle avec les plissements contemporains de la Berbérie. Les manifestations de la phase tardive des plissements hercyniens, ou *phase palatine*, classiques en bien des régions, sont déjà connues depuis longtemps en Djeffara tuni-

sienne et tripolitaine [3], [4]. Elles y occupent une position analogue, entre le toit du Permien et la base du Trias.

2. *Discordance à la base du Jurassique moyen.* — J'ai observé les traces d'un ravinement important au sommet de l'argile dolomitique et sableuse des Teknioune (Zarzaïtine supérieur = fin du Lias) en deux points distants de plus de 100 km l'un de l'autre.

A une cinquantaine de kilomètres au Sud du puits d'I-n-Azar, on note un ravinement des argiles rouges et vertes à passées sableuses. Les derniers mètres sont formés d'une argile altérée jaunâtre, se terminant par un amalgame de gravier et de fragments d'argile compacte, noyés dans une argile sableuse jaune. Un grès fin à stratification entrecroisée repose par-dessus, bien lité à la base, tendre et friable au sommet, de couleur beige ou rousse; épais de 2,50 m, ce grès commence le Taouratine.

A 10 km à l'Ouest d'I-n-Nahia, l'argile gris-mauve du sommet du Zarzaïtine, compacte et légèrement gypseuse, est également ravinée par un grès grossier à peine cimenté, présentant des surfaces ferrugineuses, des quartz arrondis, limpides, blancs ou orangés, déposés en lits entrecroisés, et des cailloux de 1 à 2 cm de diamètre.

On voit, en outre, se manifester une discordance cartographique des couches inférieures de la Série de Taouratine sur divers niveaux du Zarzaïtine et du Carbonifère marin, à partir de l'Est d'I-n-Nahia.

Au sein de séries aussi calmes que celles du Continental intercalaire du Nord-Ouest du Fezzan, l'existence d'une lacune et d'une discordance au début du Jurassique moyen est un fait important, bien de nature à faire rapprocher ces faibles actions tectoniques des *plissements matmatiens* signalés dès 1940 par G. Mathieu [5] au Tebaga du Caïdat de Matmata (Tunisie) et confirmés par les observations de G. Castany et A.-F. de Lapparent [4].

3. *Discordance à la base du Crétacé inférieur.* — En plusieurs points de la vallée du Djoua oriental s'observent des accidents de dimension réduite. On y constate la discordance du début du Crétacé inférieur sur le sommet du Taouratine.

Exactement au 20e kilomètre au Sud du carrefour des deux pistes automobiles allant, l'une de Rhadamès à l'aérodrome de Maison Rouge, l'autre de Fort-Flatters à Brak par Ohanet et Anou Ifertas, se présente une dépression à peine marquée. Sa partie nord-ouest est bordée par le grès gris à grosses concrétions sphériques (kerboub) représentant la fin du Taouratine moyen, tandis qu'au Sud, à l'Est et au Sud-Ouest, le « calcaire isabelle » affleure en plateaux subhorizontaux et arrive au contact du Taouratine moyen sans participer notablement à la déformation.

En contrebas des buttes-témoins de l'Adrar-oua-n-Ifertas, c'est-à-dire à une douzaine de kilomètres au Sud d'Anou Ifertas, apparaissent de nombreux chicots de quartzite rouge ou violacé, à partir de quelques centaines de mètres de la rive sud de l'Irhahar-oua-n-Ifertas. La surface

du plateau de « calcaire isabelle » est crevée en divers endroits, une dizaine au moins, par le quartzite du Taouratine supérieur.

D'autres accidents, analogues et de même âge, se rencontrent sur le Tinr'ert proprement dit (Daïa Mellène, Ouest d'Anou-i-n-Azar, etc.), mais, déformés, les terrains du Taouratine et du Djoua y sont, en outre, repris par une phase d'ultérieures déformations.

A signaler également la discordance cartographique du « calcaire isabelle » sur les niveaux de plus en plus anciens du Taouratine, phénomène déjà sensible à une vingtaine de kilomètres à l'Ouest d'I-n-Nahia, allant en augmentant plus à l'Est.

Ces manifestations sont d'ampleur réduite, mais d'extension notable et d'importance significative. Il convient de les rapporter à la phase de plissement constatée en plusieurs régions, à la base des terrains crétacés inférieurs du Sahara et de Berbérie. Aucun nom, à ma connaissance, n'a été donné aux mouvements de cet âge, bien qu'ils aient été déjà signalés à différentes reprises dans la plaine tuniso-tripolitaine de la Djeffara. Je propose de les nommer *plissements djeffariens* pour rappeler la région où ils furent d'abord connus.

Conclusions. — L'existence de mouvements tectoniques post-primaires, même légers, affectant les dépôts épicontinentaux du Nord de la Plateforme saharienne a souvent été méconnue. Plusieurs auteurs cependant, A. Cornet (6) et R. Karpoff (7) par exemple, ont déjà montré la réalité de plissements déformant Crétacé supérieur et Tertiaire. Les séries continentales intercalaires du Fezzan nord-occidental montrent des déformations encore plus anciennes, précédant le Trias inférieur, le Jurassique moyen et le Crétacé inférieur.

(*) Séance du 23 novembre 1959.
(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1360.
(2) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1685.
(3) G. Mathieu, *Annales des Mines et de la Géologie*, n° 4, Tunis, 1949.
(4) G. Castany et A.-F. de Lapparent, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 2, 1952, p. 253.
(5) *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 69 et 122.
(6) *Travaux Inst. Rech. Sahar. Univers. Alger*, 5, p. 33.
(7) *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1952, p. 245.

(*Centre de Recherches Sahariennes, C. N. R. S., Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Indépendance tectonique entre le Lias et le Jurassique moyen du faisceau salinois (Jura).* Note (*) de M. ANDRÉ CAIRE, présentée par M. Paul Fallot.

Les disharmonies de plissement observées entre le Lias, où apparaissent de petits plis couchés, et le Jurassique moyen, relativement peu déformé, permettent de reconnaître le sens du déplacement de la couverture secondaire, à l'Ouest de Salins-les-Bains. Elles peuvent renseigner en outre sur la topographie de l'autochtone lors du glissement du faisceau salinois.

Il est admis que la partie occidentale du faisceau salinois recouvre, vers le Nord, le compartiment d'Arelle (1). Le décollement s'est effectué, comme dans le Jura lédonien (2), au niveau du Keuper inférieur. Toutefois, aucune disharmonie accentuée n'avait été signalée, jusqu'à présent, au sein de la couverture jurassique charriée. C'est pourquoi la découverte de petits plis couchés, affectant le Keuper et le Lias sous une enveloppe de Dogger relativement peu déformée, introduit une donnée supplémentaire, en rendant manifeste l'indépendance tectonique entre le Lias et le Jurassique moyen.

Au Sud-Ouest de Salins, dans le vallon de Chassagne, le Keuper supérieur et le Lias participent à un anticlinal d'axe Sud-Ouest-Nord-Est. Dans le flanc Nord-Ouest du pli, les calcaires sinémuriens se redressent fortement et arrivent même, en un point, à se renverser sur le Charmouthien. Or, les calcaires bajociens fermant le vallon à l'Est et au Sud, sont horizontaux. A l'Ouest du vallon, ils plongent faiblement vers le Nord-Ouest. Rien n'indique qu'ils aient jamais formé, au-dessus de l'anticlinal liasique, un bombement accentué.

A 2 km au Nord-Nord-Ouest de Chassagne, un nouvel anticlinal, renversé vers le Nord-Ouest, apparaît dans la dépression triasico-liasique de Pretin (3). Le Charmouthien du flanc inverse et le Toarcien, renflé dans la charnière anticlinale, sont tranchés par une faille subverticale qui fait descendre, à leur contact, les calcaires du Jurassique moyen. Ces derniers forment, plus au Nord, le synclinal évasé de Mont Bégon — Côte Chaude, sensiblement parallèle à l'anticlinal liasique. Dans sa partie méridionale, l'anticlinal de Pretin est coupé par une seconde faille, qui fait elle-même descendre, au niveau du Keuper et du Lias, le Jurassique moyen plongeant vers le Nord-Ouest. Il apparaît ainsi que le Jurassique moyen n'a jamais formé, dans la région de Pretin, un pli couché homothétique de l'anticlinal liasique. D'autre part, cet anticlinal ne peut résulter d'un bourrage triasique postérieur au creusement de la dépression, car il a été découpé secondairement par des failles antérieures à l'ouverture des vallées.

Ainsi les anticlinaux de Chassagne et de Pretin présentent-ils des ana-

logies avec les accidents qualifiés d' « intercutanés » par P. Fallot et A. Faure-Muret ([4]). Le plancher non déformé, supportant les plis couchés, serait représenté ici par le substratum autochtone, l'enveloppe par les calcaires du Jurassique moyen.

Le sens du renversement des plis étudiés montre que le déplacement de la couverture secondaire s'est effectué vers le Nord-Ouest, alors que, dans la région de Lons-le-Saunier, la même couverture se serait plutôt déplacée vers l'Ouest ([2]). Si le déplacement vers l'Ouest n'est pas une simple composante d'une translation vers le Nord-Ouest, la couverture du compartiment de Lons-le-Saunier a certainement subi des distensions locales, et l'on pourrait expliquer ainsi la naissance des failles qui, dans la région salinoise, semblent localisées dans la couverture jurassique rigide.

Par ailleurs, on doit noter que, dans la région de Salins, les plis couchés n'apparaissent qu'à l'Ouest de la faille qui, plus au Nord, sépare le Jurassique supérieur d'Arelle et le Trias du faisceau salinois. Cet accident détermine, sur sa lèvre occidentale, une remontée du socle autochtone.

A l'Est de cette faille, dans la vallée de la Furieuse et les dépressions adjacentes, la surface de l'autochtone doit se situer à une assez grande profondeur : On ne connaît ni diapirisme, ni plissement accentué, mais seulement des variations locales d'épaisseur au sein des marnes charmouthiennes et toarciennes.

A l'Ouest de cette même faille, l'autochtone est plus proche de la surface. Entre Arelle et les Arsures, il est formé par le Jurassique supérieur, généralement tranché par une surface polygénique, mais parfois creusé de dépressions (Nord de Marnoz) que « fossilise » le Trias charrié du faisceau salinois. Sur cet autochtone, un grippage local de la couverture jurassique en cours de glissement a pu déterminer la formation de replis dans le Lias, ce dernier terrain prenant ainsi le relais du Keuper pour assurer le transport de son enveloppe jurassique rigide.

Il serait intéressant de découvrir, en d'autres points du Jura salinois, des accidents analogues à ceux de Chassagne et de Pretin, témoignant d'un déplacement de la couverture jurassique, et pouvant indiquer le sens du mouvement. Ce serait utile dans les régions où l'on ne peut observer le Keuper inférieur, celui-ci étant masqué ou enlevé par l'érosion, le premier cas étant presque la règle dans le Jura, le second se réalisant dans le massif de la Serre. Sur la bordure septentrionale de ce massif, un renversement a été signalé jadis par J. Deprat dans le Jurassique. De plus, les plis affectant le Jurassique et le Crétacé sont tranchés net, entre Brans et Saligney, par la faille bordière du massif, et ces plis ne se répercutent pas dans le Trias inférieur affleurant sur l'autre lèvre de la faille. Cet ensemble de caractères permet d'envisager au moins une disharmonie entre le Trias

inférieur et le Jurassique, sinon un décollement au niveau du Trias supérieur, qui intéresserait le Jura dolois et les avant-monts du Jura.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) A. Caire, *Bull. Soc. géol. Fr.* (6), 8, 1958, p. 761.

(2) P. Michel, G. Appert, J. Lavigne, A. Lefavrais, A. Bonte, G. Lienhard et J. Ricour, *Bull. Soc. géol. Fr.* (6), 3, p. 593.

(3) Cet anticlinal avait été déjà partiellement reconnu par J. Gard et par M. Liouville.

(4) P. Fallot et A. Faure-Muret, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 789; P. Fallot, *Livre jubilaire Ch. Jacob*, 1949, p. 161-169.

GÉOLOGIE. — *A propos du Quaternaire marin sur le littoral de la province de Tarragone* (*Espagne*). Note de M. **Marcel Gigout**, présentée par M. Paul Fallot.

Le Quaternaire marin ne comporte ici que du Flandrien et de l'Ouljien, à des niveaux intermédiaires entre ceux de Valence et d'Alicante.

J'ai montré [1] comment le Quaternaire marin, étagé parce que probablement soulevé à Alicante et en Andalousie, s'abaissait pour disparaître entièrement sous le niveau actuel de la mer dans les provinces de Valence et Castellon. Il est très vraisemblable qu'il y a eu affaissement de cette dernière portion de côte, mouvement qui serait encore décelable à l'époque historique. Cet affaissement est en relations avec le grand développement des plaines et glacis continentaux.

Le Quaternaire marin réapparaît dans la province de Tarragone. Plusieurs gisements sont connus depuis longtemps [2]; je voudrais les intégrer à la stratigraphie de la Méditerranée occidentale, et en ajouter quelques-uns. Allons du Sud au Nord. Au kilomètre 12,5 de la route côtière au Sud de San Carlos de la Rapita, on peut remarquer une légère dépression dans le glacis de Quaternaire continental très encroûté qui descend des collines jusqu'à la mer. Elle correspond à une cuvette incomplètement emplie de Quaternaire continental semblable, mais sans croûte continue, ayant le faciès du Soltanien marocain. Au centre de la dépression, les termes ultimes du remplissage de la cuvette sont des limons-sols noirs et rose grisâtre, sans croûte, sous lesquels on voit au niveau de la mer une vase sableuse grise à petites coquilles et à Foraminifères; c'est le Flandrien, qui est donc le premier élément du Quaternaire marin à apparaître, au niveau de la mer.

A La Ampolla, exactement à 200 m au Nord-Est de la Cala Raconet, est conservé un témoin de plage consolidée et de cordon littoral, passant à un talus continental. Le tout repose sur les brèches et limons du Quaternaire continental, taillés en une petite falaise morte. On y trouve en abondance des coquilles appartenant à des espèces de la Méditerranée actuelle; je n'y ai pas vu de Strombes. A cause d'une croûte bien formée qui couvre le talus et le cordon littoral, j'incline à ranger ce témoin de Quaternaire marin récent dans l'Ouljien plutôt que dans le Flandrien. La hauteur d'eau indiquée par la plage est + 2 m.

A la sortie Nord-Est du village d'Ametla, dans la falaise vive qui entaille le Quaternaire continental, j'ai vu un reste de pied de falaise morte, avec sables et galets consolidés, et contenant des coquilles marines jusqu'à la cote + 2 m. Au-dessus, se trouve un éboulis continental consolidé. Il s'agit d'Ouljien ou de Flandrien.

Le gisement de la Cala Jostell, situé à 5 km au Sud-Ouest de Hospitalet del Infante, est une plage consolidée, de grès-calcaire à galets et nombreuses coquilles; J. de Porta en a récemment donné une longue liste, où l'on remarque le Strombe. Cette ancienne plage est également encastrée dans le Quaternaire continental taillé en falaise; elle indique un niveau d'eau de + 2 m. A 100 m de ce gisement principal, à l'embouchure même du ruisseau, un lambeau plus petit du même niveau marin montre mieux les rapports avec un talus continental de falaise morte; la plage fossile est, à cet endroit, couverte par des limons roses durcis, dans lesquels s'intercalent plusieurs pellicules de croûte; ces caractères permettent de la rattacher à l'Ouljien.

A la Cala de Bea, je signale un autre témoin de dépôts adossés à une falaise morte. La base marine est à peine au-dessus du zéro actuel, soit 1 m. Il semble s'agir de Flandrien car ce lambeau est encastré dans des falaises vives hautes d'une quinzaine de mètres, dans un cap. D'ailleurs on remarque à 1 km au Nord-Est de la Cala de Bea une basse plaine de type rharbien limitée par une falaise morte.

J'ai revu les gisements de Salou. A mon avis, ceux de Playa Larga, El Replanels et Cala de la Fuente appartiennent tous au Flandrien, dépassant ici de 1 m environ le zéro actuel. Il s'agit essentiellement de dunes peu consolidées; elles portent une fine pellicule de croûte, épaisse de 2 mm, caractère qui se retrouve dans les gisements des environs de Javea et à Palma de Majorque au Campo de Tiro. On voit par endroits les bases marines de ces dunes : sables de plage avec coquilles de la faune à Strombes. Nous avons déjà signalé les Strombes dans le Flandrien, à Alicante. A la Cala de la Fuente, on trouve, à la base de la dune, un amoncellement de blocs tombés d'une paroi subverticale; ces blocs sont polis, travaillés par les organismes littoraux, et mêlés de coquilles, jusqu'à la cote + 5. Néanmoins je crois que cet amoncellement a pu être réalisé par des tempêtes sans que le niveau de la mer atteigne 5 m.

Parmi les gisements du cap de Salou, il reste celui d'El Rincon, de faciès différent des précédents; c'est une plage de galets, légèrement consolidée, encastrée dans des calcaires secondaires; elle témoigne d'une mer d'un niveau de 1 m. On ne voit pas ses rapports avec des limons et des croûtes, de sorte que son affectation au Flandrien est moins certaine.

Sur la côte en avant de San Vicente de Calders, les gisements de Mas Francas et de la Ermita de Bara étaient ensablés quand je les ai visités, de sorte que je n'en connais que des échantillons minuscules, accrochés aux rochers de croûte calcaire du Quaternaire ancien ou moyen. Je ne sais pas s'ils sont ouljiens ou flandriens. Ils sont décrits à un niveau dépassant à peine le zéro, moins de 1 m.

On peut encore signaler la disposition réalisée à l'Est de la plage de Calafell, et qui se retrouve en divers endroits jusqu'à San Gervasio, près de Villanueva y Geltru. Le littoral comporte une basse plaine, d'altitude 1

à 2 m, faite de limons gris de type rharbien; elle est limitée à l'intérieur par un ressaut topographique, qui ne peut s'expliquer que comme une falaise morte, probablement flandrienne.

Ainsi, les côtes de la province de Tarragone n'ont montré que du Flandrien et de l'Ouljien, dont les limites de transgressions oscillent de 0 à + 2 m, au lieu d'être respectivement à + 2 et à + 5 m comme à Alicante et en Andalousie. Le Quaternaire marin plus ancien n'apparaît nulle part entre le substratum des plaines et leur remplissage continental quaternaire; par conséquent, les dépôts des transgressions marines antérieures à l'Ouljien sont sous le zéro actuel, comme dans les régions de Valence et de Castellon. Au total, le littoral de Tarragone s'est moins affaissé au Quaternaire que celui de Valence et Castellon; peut-être même n'est-il pas affaissé. Cette différence s'inscrit aussi dans la morphologie : les plaines littorales y sont moins développées.

Du Pliocène marin forme un golfe à Tortosa. Le principe de l'homologie tectonique du Pliocène et du Quaternaire voudrait qu'on trouve du Quaternaire ancien dans cette région; or on n'en connaît pas. Sans doute les choses se passent-elles comme dans le golfe, plus important, du Llobregat : il n'y a pas de Pliocène marin affleurant *sur la côte*, ses dépôts étant subsidents et affaissés à cet endroit, tandis qu'ils ont été soulevés à l'intérieur des terres ([3]). Le Quaternaire ancien marin n'est pas connu non plus à l'entrée de ce golfe du Llobregat. Ce sont sans doute des exemples d'inflexion continentale (flexure continentale de J. Bourcart) amorcée au Pliocène et poursuivie au Quaternaire.

([1]) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1914.

([2]) Les études les plus récentes sont celles de L. Solé Sabaris, de N. Solé et de J. de Porta.

([3]) L. SOLÉ SABARIS, *Colloque internat. C. N. R. S.*, 83, p. 283.

(*Faculté des Sciences de Lyon.*)

GÉOLOGIE. — *Formations glaciaires et fluvio-glaciaires de l'Adour.* Note (*) de Mlle **Henriette Alimen**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les dépôts glaciaires et fluvio-glaciaires de l'Adour ont enregistré la trace des quatre glaciations du Quaternaire. Ils permettent de préciser la position des fronts glaciaires et celle des trajets d'écoulements, multiples aux deux glaciations anciennes, localisés sur l'Adour actuel depuis le Mindel, les nappes successives se superposant au lieu de s'emboîter.

La vallée de l'Adour, après les travaux de A. Penck (1883) et ceux de L. Carez (1904) ([1]), a été considérée comme très pauvre en formations glaciaires, ce qui a découragé d'y discriminer des glaciations successives. Selon A. Penck, en effet, les dépôts morainiques n'auraient pas dépassé vers l'aval, Sainte-Marie-de-Campan, et dans la petite vallée affluente de l'Esponne, ils n'auraient pas atteint son confluent avec l'Adour. Par ailleurs, on n'a pas soupçonné que des émissaires fluvio-glaciaires du glacier bigourdan aient pu, comme cela s'est produit pour le glacier lourdais, emprunter des trajets différents du cours actuel, à partir du débouché sur le piedmont. Et cependant la vallée de l'Adour est plus riche en témoignages glaciaires et fluvio-glaciaires qu'on ne l'a pensé, et son histoire quaternaire est assez voisine de celle du Gave de Pau, telle que nous la concevons actuellement ([2]). Seulement pour la déchiffrer, il faut examiner des lambeaux alluviaux démantelés ou cachés sous des dépôts postérieurs, et faire intervenir des critères de pétrographie sédimentaire et de paléopédologie, plus encore que de géomorphologie.

1. *Glaciaires anciens.* — Deux glaciers anciens, antérieurs au Mindel, sont venus mourir à la sortie montagnarde de l'Adour : nous en trouvons le témoignage dans les blocs épars sur la racine du Cône pliocène de Visker-Orignac-Cieutat (*erratique des hauteurs*) et dans deux nappes successives de cailloutis. Les blocs erratiques, qu'on distingue des gros blocs tertiaires de la même région, notamment par leur distribution géographique et leur profil longitudinal, permettent de jalonner le tracé du lobe de piedmont de ces anciens glaciers, sensiblement sur la ligne Visker-Hitte-Chelle-Artiquemy. Leurs émissaires fluvio-glaciaires ont emprunté divers trajets, qui furent d'ailleurs abandonnés à partir du Mindel, sauf celui qui était situé sur l'emplacement de l'Adour. Le plus ancien niveau (Donau) est dominé directement par la surface du Cône pliocène de Visker-Orignac-Cieutat, tandis que la nappe günzienne s'encaisse assez fortement au-dessous de la précédente. Ces nappes sont caractérisées par leur contact ravinant sur le Pliocène, par les spectres pétrographiques de leurs alluvions et par leur altération pédologique du type sol rouge, qui les apparente aux dockenschotter de l'ancien Gave de Pau ([2]). Les écoulements auxquels elles sont liées ont commencé la dissection du Cône pliocène de Visker-

Orignac-Cieutat, et donné aux vallées de l'Arros (à partir du Nord de Bonnemazou), de l'Arrêt-Lestéous et de l'Ousse (toutes rivières du bassin de l'Adour), leurs caractéristiques de vallées plus profondément creusées et à profil longitudinal plus concave que l'actuelle vallée de l'Adour.

2. *Mindel.* — Les restes morainiques sont mieux conservés (glaciaire des allées Maintenon-de-Bagnères, glaciaire de Médous-dessus); les portions d'auges glaciaires sont repérables (*glaciaire externe des hauteurs*). Le front glaciaire peut être fixé vers la région de Montgaillard, à partir de laquelle se développe *la nappe de Hiis*, dont les caractéristiques pétrographiques attestent la parenté avec la nappe de Livron-Espoey du glacier lourdais [3]. Elle est, comme celle-ci, couronnée par un sol rouge. Si le glacier mindélien s'est avancé à peu près aussi loin que les glaciers antérieurs, il était cependant plus encaissé et plus réduit, et s'achevait sans digitations, donnant naissance à une seule nappe fluvio-glaciaire.

3. *Riss.* — La position de la moraine frontale rissienne peut être précisée (région de Bagnères à Pouzac), bien qu'elle ait été très effacée par les écoulements postérieurs. En retrait par rapport à celle de Mindel, elle est au débouché de la vallée sur le piedmont (*moraine externe de vallée*). Le glacier rissien a donné naissance à une nappe fluvio-glaciaire légèrement encaissée dans la nappe mindélienne (*nappe d'Arcizac-Adour*), qu'on peut suivre, en étudiant ses caractéristiques pétrographiques, jusqu'à son raccordement avec la nappe d'Ossun, dans la région tarbaise. L'altération pédologique y a donné des teintes brunes.

4. *Würm.* — Les langues glaciaires du Würm sont plus encaissées dans les vallées, et plus confinées dans la montagne (*moraines internes de vallées*). Le glacier du Würm 1 a laissé des vallums entre Galade et Campan, et a donné naissance à une nappe fluvio-glaciaire (nappe de 15-10 m) qui, à partir de Pouzac, se superpose à la nappe rissienne dont elle ne laisse paraître que de minces liserés près des versants. En parvenant à la plaine tarbaise, cette nappe d'âge Würm 1 de l'Adour se raccorde à la nappe de Juillan, venue à la même époque du glacier lourdais, par la vallée de Lézignan. Au Würm 2, le glacier n'atteint plus que Sainte-Marie-de-Campan (nappe fluvio-glaciaire de 8-5 m), et au Würm 3, il reste cantonné dans les très hautes vallées (moraine frontale de Payolle, moraines de Tramazaygues), donnant naissance à la plus basse nappe (2 m). En haute montagne existent de petits vallums très frais, stades ultimes du retrait glaciaire, d'âge Post-Würm.

Dans l'histoire glaciaire de l'Adour on retrouve donc une chronologie de moraines et de nappes fluviatiles exactement parallèle à celle du Gave de Pau. On y retrouve aussi d'anciens trajets fluvio-glaciaires abandonnés, mais tandis que le glacier lourdais conserva jusqu'au Würm 1 une digitation frontale de la langue glaciaire, à laquelle correspondaient plusieurs émissaires fluvio-glaciaires, ayant donné des vallées mortes, le glacier de l'Adour, aux proportions moins amples, cessa de se digiter à partir du

Mindel, et les vallées mortes (Arros et vallées du Cône d'Orignac) sont seulement d'âge Quaternaire ancien. Par ailleurs, l'érosion est demeurée plus atténuée que dans l'actuelle vallée du Gave de Pau, et les nappes successives, au lieu d'être emboîtées, sont superposées, partiellement à l'amont, plus complètement à l'aval.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) A. PENCK, La période glaciaire dans les Pyrénées, traduction Braemer (1885), *B. S. H. N.*, Toulouse, 19, 1883, p. 105-200; L. CAREZ, *Mém. Carte géol. Fr.*, fasc. II, feuilles de Tarbes et de Luz, 1904, p. 941-982.

(2) H. ALIMEN, *Livret guide de l'excursion des Pyrénées*, Ve Congrès I. N. Q. U. A., Madrid, 1957, p. 78-89.

(3) H. ALIMEN, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 3, 1953, p. 377-391.

GÉOLOGIE. — *Le gisement d'épisyénite de Soueix (Ariège).*
Note (*) de M. **Jean Thiébaut**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Sur la rive droite du Salat, immédiatement à l'Est de Soueix, au sein d'une série sédimentaire rapportée à l'Ordovicien ([1]), ont été signalés des amas d'andésite ([2]). Les seules roches éruptives que j'ai pu trouver en ce lieu doivent être considérées comme des épisyénites, au sens donné par A. Lacroix à ce terme ([3]).

La roche se présente, en effet, sous forme de filons, grossièrement concordants avec des schistes noirâtres, d'une puissance de 4 à 5 m. La texture de la roche est grenue, la taille des cristaux de l'ordre de 2 à 3 mm. Des phénomènes de glissements récents et d'altération superficielle ne permettent pas une bonne observation des contacts.

En lame mince, on distingue de grands cristaux de *barkévicite* ($ng/c = 11^o$), de l'augite légèrement altérée et un plagioclase originellement basique, à peu près entièrement albitisé en échiquier (An_5). On trouve, en outre, disséminés en abondance dans toute la roche des cristaux d'épidote de taille variable, un peu de biotite, plus ou moins chloritisée, quelques baguettes d'apatite, des grains de sphène et de gros cristaux d'ilménite, au moins partiellement transformés en leucoxène.

L'analyse chimique de cette roche (M. Patureau et ses collaborateurs) a donné :

SiO_2	45,40	Na_2O	2,25
Al_2O_3	15,55	K_2O	0,75
Fe_2O_3	4,70	TiO_2	3,30
FeO	4,20	P_2O_5	0,40
MnO	0,07	H_2O^-	0,16
MgO	7,40	H_2O^+	2,25
CaO	13,00	CO_2	Traces

La présence de la barkévicite, la valeur des paramètres C. I. P. W. (III, 5, 4, 4'), jointe au faible déficit en silice classent cette roche sans ambiguïté possible parmi les épisyénites de A. Lacroix ([3]).

Des variations peuvent être observées : Sur la bordure septentrionale d'un des filons, la roche est constituée par de gros cristaux de barkévicite, de 1 ou 2 cm de long, altérés sur les bords et noyés entièrement dans un amas de minéraux de néoformation et d'altération (serpentine, chlorite, séricite, calcite, leucoxène, etc.). En d'autres points, la roche prend une couleur grise, les cristaux d'amphibole et de pyroxène sont pseudomorphosés en serpentine et chlorite avec abondance de minéraux titanifères et un peu de calcite. L'albite, en échiquier, légèrement séricitisée, abonde. On note en quantités non négligeables des baguettes d'apatite, accessoirement un peu de sphène. Des traces d'actions dynamiques sont soulignées par des fissures colmatées par de la chlorite et du quartz néoformés.

Devant ce gisement d'épisyénite, se pose la question de l'âge des formations dans lesquelles on la trouve. Comme il a été dit, selon la deuxième édition de la Carte géologique de France au 1/80 000e, il s'agirait de schistes ordoviciens.

Je noterai d'abord que *le contact du granite hercynien* en affleurement

entre Soueix et Rogalle — et d'ailleurs mylonitisé par places — *n'est marqué par aucune auréole de métamorphisme* dans ces schistes comme ce devrait être le cas, si les schistes étaient antérieurs au granite.

Par ailleurs, un examen attentif des affleurements de la rive droite du Salat au Nord de Soueix, montre au sein d'une série pélitique noirâtre de *nombreux bancs de microbrèche*, également sombre, de quelques décimètres de puissance au maximum. Cette roche se révèle, au microscope, formée d'éléments anguleux de quartz, de débris de roches cristallophylliennes, de plagioclases zonés analogues à ceux du granite d'Ercé cimentés par de la calcite. Sur la rive gauche du Salat, au Nord de Soueix, et plus à l'Ouest, à la Coume de Fach notamment, ces bancs de microbrèches perdent leur couleur sombre et prennent un grand développement : on passe ainsi à un faciès flysch analogue à celui qui constitue les assises du Crétacé supérieur au Sud de Soueix.

Je pense donc qu'il est tout à fait logique de rattacher au Crétacé supérieur toutes ces formations considérées comme ordoviciennes. Il est alors important de noter que le bassin crétacé supérieur d'Oust-Massat, dont la surface est ainsi considérablement augmentée vers le Nord-Ouest, est divisé en deux par un accident tectonique de direction Est-Ouest, le long d'une ligne passant sensiblement par Aleu, Galas, Soueix et Rogalle. Cette ligne marque une zone de fragilité du socle qui a certainement rejoué à plusieurs époques de l'histoire posthercynienne des Pyrénées, comme le montre la montée à la fin du Trias des ophites d'Aleu, Galas, Soueix et plus à l'Ouest du col de Catchaudégué, comme le montre aussi la mise en place de l'épisyénite, vraisemblablement au Cénomanien ou au Turonien. Cet accident ne se poursuit pas au delà de la grande faille de direction Nord Ouest-Sud Est, qui marque la bordure orientale du massif de la forêt de Castillon (4).

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) *Carte géol. France au* 1/80 000e, feuille de Foix, n° 253, 2e édit.

(2) *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1943, p. 59-60.

(3) *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 685.

(4) *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1959, p. 67.

GÉOLOGIE. — *Les conditions de sédimentation de la série de l'Eg'éré dans l'Antécambrien du Hoggar (Sahara central).* Note (*) de M. **Louis Duplan**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'Eg'éré se situe dans la partie nord du bloc suggarien du Hoggar central. M. Lelubre y distingue ([1]) les deux termes du Suggarien, c'est-à-dire du cycle antécambrien le plus ancien du Sahara central : la série de l'Arechchoum, à la base, et la série de l'Eg'éré, au sommet. Ces deux séries sont bien tranchées; mais aucune discordance ne les sépare.

La série de l'Arechchoum est essentiellement gneissique. Les gneiss à biotite y dominent largement; ils présentent de nombreuses intercalations d'amphibolites liées à des gneiss à amphibole et à biotite.

C'est une série monotone, où la sédimentation argilo-pélitique, interrompue seulement par de courts épisodes marneux et marno-calcaires, évoque de larges fosses géosynclinales.

La série de l'Eg'éré a été définie par M. Lelubre dans cette région où elle affleure largement. Cet auteur y signale l'abondance des quartzites et des cipolins. Il remarque que les quartzites sont localisés à la base et qu'ils sont plus épais à l'Ouest qu'à l'Est de la chaîne et que les cipolins, par contre, apparaissent surtout à la partie supérieure du complexe.

Une étude détaillée, appuyée par un levé cartographique au 1/200 000e de toute la chaîne de l'Eg'éré, me permet d'apporter des compléments à cette conception.

La série de l'Eg'éré affleure dans trois vastes zones synclinales d'orientation générale Nord Nord Ouest-Sud Sud Est; celle de Tin Tarha et du djebel Izzilatène en Eg'éré oriental, celle d'Ant Oneral et de Tirsine en Eg'éré central, enfin celle d'Ouerl Ouraha et du Toufrek en Eg'éré occidental.

J'ai pu, grâce à l'existence de niveaux repères, constater que se répétait trois fois dans la série la succession d'un complexe de quartzites et de cipolins avec quelques passées gneissiques, d'une part, et d'un complexe exclusivement gneissique, d'autre part. Ces derniers gneiss avaient été, dans la plupart de leurs affleurements, attribués par M. Lelubre à la série de l'Arechchoum. La succession reconnue est valable pour toute la chaîne, avec des épaisseurs variables pour ses différents complexes. J'ai donc été amené à distinguer : *a. les quartzites et cipolins inférieurs; b. les gneiss inférieurs; c. les quartzites et cipolins moyens; d. les gneiss moyens; e. les quartzites et cipolins supérieurs; f. les gneiss supérieurs.* Ces six entités lithologiques se groupent en trois grandes séquences rythmiques, quartzites et cipolins à la base et gneiss au sommet.

Pour le terme inférieur de chaque séquence, les quartzites constituent d'abord, à la base, des bancs de plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur; ils diminuent ensuite au fur et à mesure qu'on monte dans la série. Les

cipolins, au contraire, peu abondants à la partie inférieure, dominent progressivement vers la partie supérieure. Les passées gneissiques, d'une épaisseur très variable, déterminent de petites séquences mineures dans le complexe des quartzites et des cipolins.

Le terme supérieur gneissique des séquences présente des faciès tout à fait comparables à ceux de la série de l'Arechchoum. On peut y observer quelques bancs de cipolins lenticulaires, ainsi que des niveaux d'amphibolites.

Les observations qui précèdent montrent que les mêmes conditions de sédimentation se sont trouvées réalisées à trois reprises lors du dépôt de la série de l'Eg'éré. D'abord intervient un apport détritique abondant; il s'atténue ensuite, pour faire place progressivement à une sédimentation calcaire. La sédimentation argilo-pélitique apparaît dès la base en des épisodes d'importance variable, interrompant les dépôts des faciès terrigènes et biochimiques. Par contre, à la partie supérieure, cette sédimentation argileuse domine et nous retrouvons ainsi des conditions de sédimentation analogues à celles que traduisent les gneiss de la série de l'Arechchoum.

La série n'est complète qu'en Eg'éré oriental où, à Tin Tarha, elle atteint près de 4 000 m d'épaisseur. En Eg'éré sud-occidental seuls affleurent les quartzites et cipolins inférieurs. Partout ailleurs les gneiss supérieurs manquent, décapés par l'érosion.

Les coupes effectuées dans les différentes régions traduisent d'importantes variations d'épaisseur dans les divers termes de la série. En Eg'éré nord-occidental, dans la région de l'oued Tidebar, les quartzites et les cipolins inférieurs, les gneiss inférieurs, les quartzites et cipolins moyens sont respectivement épais de 400, 1200 et 900 m. Vers Ouerl Ouraha et plus à l'Est, ces mêmes termes diminuent progressivement de puissance, pour atteindre à peine 80, 50 et 150 m. Les épaisseurs maximales observées dans la région de l'oued Tidebar montrent que celle-ci fut une importante fosse de subsidence; la région d'Ouerl Ouraha correspondrait alors à sa zone marginale. Une quinzaine de kilomètres plus à l'Est, au-delà de Tin-Zekiou, à Ant Oneral, on retrouve de grandes épaisseurs qui, pour ces trois termes, sont de l'ordre de 1300, 1000 et 200 m; ces épaisseurs indiquent à Ant Oneral, comme dans la région de l'oued Tidebar, l'existence d'une autre fosse de subsidence. La région de Tin Zekiou située entre ces deux fosses correspondrait à une zone de hauts fonds peu ou pas subsidente. Ces observations mettent en évidence des variations d'épaisseur dans le sens Ouest-Est, transversalement à l'allongement des zones synclinales de l'Eg'éré.

On peut remarquer aussi de grandes variations d'épaisseur dans le sens des plis, c'est-à-dire en direction Nord-Sud. Dans la région d'Ilerh-N-Elouat l'épaisseur des quartzites et cipolins inférieurs se réduit à une centaine de mètres. Plus au Sud, dans la région de Toufrek Hedjérine, ces formations

s'épaississent rapidement et atteignent 1500 m. Dans la région de l'Eg'éré sud-occidental s'ouvre donc une autre fosse. La région de Talachemt, comprise entre ces deux fosses, correspond à un seuil peu subsident.

Un dispositif identique apparaît dans les deux autres zones synclinales de l'Eg'éré. Ce sont les fosses d'Ant Oneral et de Tirsine en Eg'éré central et celles de Tin-Tarha et du djebel Izzilatène en Eg'éré oriental. Des seuils séparant les fosses nord des fosses sud correspondent à la région de l'oued Tedjert. Les trois grandes lignes de fosses sont séparées par d'autres seuils dans les régions de l'oued Tandiouïne et de l'oued Ebelerh.

L'étude systématique des épaisseurs montre que les zones d'épaisseur maximale se sont déplacées pour les différents termes de la série, ce qui traduit la grande mobilité du fond pendant le dépôt de la série de l'Eg'éré.

Par ailleurs, l'existence de puissantes séries de quartzites en bordure ouest de l'Eg'éré et leur disparition progressive en direction de l'Est permettent de préciser que les apports de matériel détritique ont trouvé leur origine dans une région qui fut située à l'Ouest de l'Eg'éré.

En conclusion, la série de l'Eg'éré, succédant à la série de l'Arechchoum, marque un changement important dans les conditions de sédimentation du Suggarien. L'apport exceptionnel de matériel détritique et les trois grandes séquences rythmiques ne peuvent s'interpréter qu'en invoquant la surrection et la destruction à trois reprises de reliefs qui étaient situés dans le Hoggar occidental. Les caractères de la sédimentation impliquent l'existence de fosses de subsidence à fond mobile, séparées par des seuils. Les déformations du fond durant le dépôt de la série de l'Eg'éré témoignent d'une tectonique embryonnaire dont le jeu a pu diriger les plissements ultérieurs.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) M. Lelubre, *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, 2e série, nº 22, Alger.

GÉOLOGIE. — *Le crétacé du bassin de Bilma (Niger)* [1].
Note (*) de M. **Hugues Faure**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La série comprend, au-dessus du socle, un Crétacé inférieur continental, un Cénomano-Turonien marin, comportant trois faunes d'Ammonites successives, un Sénonien marin régressif et un Crétacé terminal-Tertiaire continental transgressif. Existence d'un continent émergé au Nord-Est et à l'Est au Crétacé supérieur, indiqué par les variations de faciès.

La série stratigraphique du bassin de Bilma, dont certains éléments ont été décrits par Ph. Renault [2] et moi-même [3], se résume comme suit, de bas en haut :

1° *Le socle précambrien* affleure à Ezerza, Achegour, Fazeï et Fachi aux pieds de la falaise gréseuse.

2° *Les grès d'Achegour* sont représentés par les lambeaux de falaises ensablées suivant la ligne méridienne qui vient d'être définie. Il s'agit de 200 m de grès gris à rose comprenant à la base 20 m de grès à grain grossier avec plusieurs niveaux conglomératiques suivis de grès fins. Les stratifications sont entrecroisées ou obliques. Les seuls restes organisés de cette formation continentale sont des traces végétales que M. Boureau considère comme se rapportant au « Continental Intercalaire ». La formation d'Achegour est l'équivalent probable de la *Formation de Dibella* [3], appartenant à la partie supérieure du Crétacé inférieur. Elle s'enfonce vers l'Est-Nord-Est avec des pendages de 1 à 3°.

3° *Formation d'Ezerza.* — Des niveaux plus tendres apparaissent 12 km à l'Est de la falaise gréseuse d'Achegour et d'Ezerza. Les faciès observés : argiles vertes, siltstone en plaquettes brunes litées, minces niveaux conglomératiques à débris d'os de Vertébrés, lits de calcite fibreuse et de calcaire noir à débris d'*Huîtres*, sont tout à fait semblables à ceux de la *Formation d'Alanlara* [4] à laquelle nous identifions la Formation d'Ezerza. La puissance est évaluée à plus de 200 m.

4° *Cénomanien supérieur et Turonien inférieur.* — Des bancs calcaires à Ammonites apparaissent à l'Est au-dessus de la Formation d'Ezerza, mais les meilleures coupes ont été relevées 20 km à l'Est de Cheffadène où l'on observe de bas en haut :

a. Dans un ensemble d'argiles vertes à gypse, un niveau sableux légèrement calcaire renferme *Neolobites vibrayeani* [5] et des Lamellibranches.

b. Environ 40 m d'argiles vertes, donnant une dépression.

c. Un niveau de calcaire jaunâtre à très nombreux exemplaires de *Nigericeras* et *Vascoceras : N. cf. lamberti* Schneeg., *N. sp. ex. gr. gignouxi* Schneeg., *N. aff. gadeni* Chudeau, *N. cf. jacqueti* Schneeg., *Paravascoceras* sp.

d. Un banc calcaire gris surmontant le précédent d'environ 20 m m'a livré en plusieurs points une troisième faune d'Ammonites : *Pseudotissotia (Bauchioceras) nigeriensis* Woods également associée à des Lamellibranches.

e. 12 m d'argile à niveaux glauconieux et lits de siltstone chamois terminent l'ensemble Cénomano-Turonien.

5° *Sénonien inférieur et moyen.* — La coupe précédente se poursuit par des grès fins avec rares niveaux argileux généralement ferrugineux ne comportant plus qu'une faune de Lamellibranches. La coupe de Kafra montre la succession suivante de bas en haut :

a. 15 m d'argile à gypse et niveaux calcaires à *Huîtres* signalés par Ph. Renault (2), représentant le sommet de la formation précédente.

b. 38 m de grès très fin homogène à lits d'argile grise et niveaux ferrugineux, terminés par une grosse dalle de lumachelle à Lamellibranches dont l'association indique pour Mme Freneix un âge sénonien inférieur à moyen. C'est un jalon de l'important niveau repère d'Agadem (3).

c. 15 m de grès fin beige ou brun comportant des niveaux argileux.

d. 45 m de grès brun grossier à stratification entrecroisée avec niveaux argileux et dalles ferrugineuses à débris de bois.

Les niveaux *b* et *c* correspondent à la Formation d'Agadem encore marine mais nettement régressive; le niveau *d*, sans doute déjà continental, forme la base de la série suivante.

6° *Crétacé terminal et base du Tertiaire.* — On peut rattacher les formations de la falaise de Bilma à cette période puisqu'elles surmontent le Sénonien inférieur et moyen et sont entaillées de près de 200 m par l'importante phase d'érosion de la fin du Tertiaire ou du début du Quaternaire. On ne rencontre pas ici les faciès à oolithes ferrugineuses caractéristiques du « Continental terminal » dans le Sud et l'Ouest du Niger (3), (6).

VARIATIONS DE FACIÈS VERS LE NORD-EST. — Vers le Nord et le Nord-Est, on note dans la série d'Ezerza et dans le Cénomano-Turonien : disparition des calcaires, augmentation de la phase détritique et multiplication des niveaux ferrugineux. En même temps le constituant essentiel des niveaux argileux devient la kaolinite (7). Ce changement de faciès s'effectue vers Arentigué où des niveaux ferrugineux d'une formation plus gréseuse et moins argileuse que la série type ont livré un fragment de *Neolobites* puis des *Nigericeras* et *Paravascoceras* qui permettent d'affirmer que ces faciès représentent l'équivalent latéral plus littoral du Cénomano-Turonien.

Plus au Nord-Est, la série dépourvue de fossiles marins est compréhensive et continentale. A Séguédine des argiles kaoliniques à plaques ferrugineuses renferment une flore d'Angiospermes dicotylédones (8) et semblent occuper la place du Sénonien inférieur qui plus au Sud contient des Lamellibranches marins. Ce niveau passe sous l'Emi Bao, où les faciès du Crétacé terminal admettent des passées grossières beaucoup plus développées qu'à Bilma. Plus au Nord encore on ne retrouve plus, sur la partie Sud du Paléozoïque du Djado, qu'une série continentale correspondant surtout aux niveaux de l'Emi Bao (9). Cette région semble avoir été émergée durant tout le Crétacé.

TECTONIQUE. — Des failles de direction Nord Nord Ouest-Sud Sud Est,

soulignées par des brèches tectoniques à ciment d'oxyde de fer, recoupent la bordure occidentale du vaste synclinal de Bilma. Légèrement obliques par rapport à la direction des couches, elles déterminent des blocs dont le compartiment Ouest abaissé apparaît décalé dans cette direction.

Une importante flexure-faille passant à la Gara Arkéna se suit sur 80 km et semble se prolonger par Kafra. Le compartiment oriental relevé au Sud-Ouest de Cheffadène fait réapparaître le Turonien à l'Est du Crétacé terminal, soulignant ainsi la zone anticlinale de Cheffadène par une auréole de Crétacé marin.

Vers l'Est les failles ont tendance à prendre une direction méridienne. Elles se traduisent souvent par une intense ferruginisation des grès, même lorsque leur rejet est négligeable.

PALÉOGÉOGRAPHIE. — Le Crétacé inférieur continental, moins puissant qu'au Sud de l'Aïr (4) et où semblent manquer les niveaux argileux à Vertébrés, paraît débuter plus tard que dans l'Ouest : la région a dû rester plus longtemps démunie de couverture et soumise à l'érosion.

Au Cénomano-Turonien, la mer où se succèdent les trois zones d'Ammonites connues en Nigéria (10) et dans le Tinrhert (11), occupe toute la partie occidentale de la région. L'érosion postérieure aux mouvements tectoniques en a fait disparaître la majeure partie des dépôts. L'existence du Crétacé marin de Cheffadène, situé à égale distance du Tinrhert et de la Nigéria, forme un jalon supplémentaire entre le Nord et le Sud. Mais la présence d'un continent émergé à l'emplacement du bassin paléozoïque du Djado et s'étendant à l'Est du méridien du Tchad interdit de chercher une communication marine par le Nord-Est et la Libye.

Au Sénonien inférieur la mer persiste avec les mêmes limites mais est envahie progressivement par des apports continentaux qui la comblent. Les dépôts continentaux qui suivent ont une plus grande extension et semblent ainsi déborder sur des surfaces que n'a pas recouvertes la mer.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) Missions effectuées pour le compte du Service de Géologie et de Prospection minière (S. G. P. M., Dakar). *Voir* les cartes *Croquis de l'Afrique au* 1 000 000e, *Agadès, Bilma et Djado* et la feuille no 6 de la *carte géologique au* 2 00 000e du S. G. P. M., en cours d'impression.

(2) PH. RENAULT, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, no 2, 1953, p. 52.

(3) H. FAURE, *Ibid.*, no 13, 1954, p. 309.

(4) H. FAURE, *Ibid.*, 3, 1959, p. 66 et *Bull. Soc. géol. Fr.*, no 2, 1959, p. 143.

(5) La détermination des Ammonites est due à M. Sornay.

(6) F. TESSIER, *Annales de l'École supérieure des Sciences*, Dakar, 1, 1954.

(7) Les déterminations des minéraux argileux ont été faites aux rayons X au Laboratoire de Géologie de la Faculté de Strasbourg, sous la direction de M. Millot.

(8) Les premières feuilles ont été découvertes au cours d'une tournée commune par M. Grégoire, géologue participant à la Mission du B. R. P. au Djado.

(9) L'existence d'un témoin marin dans l'Achelouma est niée par la dernière mission du B. R. P. Le calcaire de l'Achelouma est d'âge carbonifère.

(10) W. BARBER, *Bull.* 26, *Geological Survey of Nigeria*, 1957.

(11) M. COLLIGNON, *Annales de Paléontologie*, 43, 1957.

GÉOCHIMIE. — *Chromatographie sur papier du molybdène. Application à la détermination semi-quantitative de cet élément dans les minéraux, les roches et les sols.* Note (*) de M. **Henri Agrinier**, présentée par M. Francis Perrin.

Le molybdène est extrait par un solvant composé d'ammoniaque et d'acétone, puis révélé par le « Tiron » (1), (2) pour des concentrations supérieures à 100.10^{-6} et par le ferrocyanure de potassium (3) pour des concentrations comprises entre 100 et 10.10^{-6}.

Cette méthode de séparation est basée sur la solubilité du molybdène (VI) dans l'ammoniaque (4). Dans ces conditions on a formation d'un molybdate d'ammonium $(NH_4)6\,Mo_7O_{24}, 4H_2O$.

En appliquant cette propriété à la chromatographie de partage sur papier il est possible de séparer le molybdène d'un grand nombre d'éléments et en particulier de l'uranium, du fer, du titane et du chrome. Dans nos conditions d'expérience, le vanadium est le seul élément qui puisse interférer (R_f Mo = 0,70; R_f V = 0,65). Cet élément présente en effet sous certaines valences (4), (5) des propriétés analogues que nous avons déjà utilisées en chromatographie (5).

Pour éviter cette interférence nous avons mis au point un solvant composé d'ammoniaque et d'acétone (55 ml d'ammoniaque et 45 ml d'acétone pour 100 ml de solvant) qui permet d'extraire sélectivement le molybdène.

Nous avons étudié le comportement d'un certain nombre d'éléments en fonction du solvant et du réactif utilisés. Le tableau ci-dessous indique la valeur du R_f ainsi que la coloration obtenues avec ces éléments.

Réactif (pour 100 ml) : « tiron », 2 g; eau, 20 ml; acétone, 80 ml.

Éléments.	R_f.	Coloration.
Fe	0	Rouge brique
U	0	Brune
Cr	0	Jaune
Ti	0	»
V	de 0 à 0,30	Grise à noire
Mo	0,70	Jaune
Co (*)	0,90	Brun rouge
Cu (*)	0,95	Brun pâle

(*) Ces deux éléments ne réagissent qu'à forte concentration (plusieurs pour-cent).

Le « Tiron » (1.2-dihydroxybenzène-3.5 disulfonate de sodium) réagissant avec le molybdène en donnant une tache de dimension plus ou moins grande et de couleur plus ou moins intense selon la concentration, nous avons pu mettre au point une méthode d'évaluation semi-quantitative par comparaison visuelle avec des colorations étalons. Les colorations obtenues sont très stables (plusieurs mois au moins).

Pour des concentrations inférieures à 100.10^{-6} on emploiera comme

réactif une solution aqueuse à 5 % de ferrocyanure de potassium. Le molybdène se manifeste par une coloration brune.

Nos essais pratiques ont été effectués sur des minéraux (scheelite-powellite), sur de nombreux échantillons de grès à « illsémanite » ainsi que sur des schistes bitumineux et des asphaltes.

Dans tous les cas cette méthode de dosage nous a donné d'excellents résultats (erreur relative ± 10 %).

(*) Séance du 2 novembre 1959.

(1) J. H. Yoe et F. Will, *Anal. Chim. Acta*, 6, n° 5, mai 1952.

(2) F. Will et J. H. Yoe, *Anal. Chim. Acta*, 8, n° 6, juin 1953.

(3) G. Y. Almassy et J. Straub, *Acta Chim. Hung.*, 7, 1955, p. 253-258.

(4) C. Duval, *Traité de Microanalyse minérale*, II, 1955, Presses Scientifiques Internationales.

(5) H. Agrinier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2761.

PALÉONTOLOGIE. — *Observations biostratigraphiques sur les ostracodes du Miocène inférieur girondin.* Note (*) de MM. **Jean Moyes** et **Michel Vigneaux**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'étude comparée des groupements d'Ostracodes fossiles dans les gisements classiques du Miocène inférieur bordelais et la connaissance de leur répartition verticale précisée grâce à des coupes de forages, nous permet d'apporter les observations nouvelles suivantes sur la biostratigraphie aquitaine.

Dans les environs immédiats de Bazas, les dépôts aquitaniens sont constitués par des marnes noirâtres riches en Paludines. Ils recèlent une faune d'Ostracodes caractérisée par sa pauvreté en espèces mais aussi par sa richesse en individus et les formes recueillies telles que *Cyprideis* aff. *glabra* Goerlich sont connues pour ne s'épanouir parfaitement qu'en zone laguno-saumâtre. Non loin de Villandraut, les affleurements du vallon de la Lève (Fortis, Gamachot) montrent un Aquitanien représenté essentiellement par des niveaux argilo-calcaires, riches en Mollusques variés et en Polypiers, surmontés par un falun à Potamides. Au sein de ce dernier niveau se retrouvent les espèces mentionnées à Bazas, mais elles ne sont plus les seuls représentants du groupe. Les accompagnent les espèces : *Cytheridea pernota* Oterli et Key, *Xestoleberis glabrescens* Reuss, *Neocyprideis fortisensis* Key et *Cyamocytheridea strigulosa* Reuss qui prennent une place prépondérante. Ces formes témoignent d'un habitat à prédominance saumâtre. Toutefois l'apparition encore timide dans cette faune de genres exclusivement marins (*Loxoconcha*, *Krithe*) semble définir un tel dépôt comme se formant en zone intercotidale, en communication même épisodique avec la mer. Par contre, les couches subordonnées au niveau à Polypiers, montrent un net changement faunique. Les genres *Hemicythere*, *Hemicytherideis*, *Neocytherideis*, *Loxoconcha*, *Krithe* se développent rapidement et présentent une grande variété d'espèces. Simultanément se manifestent, avec cependant peu d'individus, les genres *Cytheretta*, *Echinocythereis*, *Bythocypris*, *Paracypris*, *Cytherella*. En revanche *Cyprideis* et *Cytheridea* disparaissent, *Xestoleberis glabrescens* Reuss et *Neocyprideis fortisensis* Key se raréfient. Toutes ces observations définissent un habitat littoral à caractère marin bien marqué.

A peu de distance du vallon de la Lève, les couches calcaréo-gréseuses des Berdigots (gisement situé au Nord de Villandraut), synchrones des niveaux marins de Gamachot et de Fortis, résultent d'une sédimentation néritique assez éloignée de la côte. La faune d'Ostracodes se modifie encore considérablement. Les formes typiquement marines telles que *Cytheretta rhenana rhenana* Triebel et *Echinocythereis scabra* von Munster prennent un grand développement aux dépens des espèces appartenant aux genres

Hemicytherideis, *Neocytherideis* et *Loxoconcha*. En revanche, les formes telles que *Xestoleberis glabrescens* Reuss et *Neocyprideis fortisensis* Key ont complètement déserté un tel milieu.

L'examen des dépôts attribués au Burdigalien révèle la présence d'ensembles fauniques semblables à ceux reconnus au sein des sédiments aquitaniens. Seules manquent les espèces saumâtres qui n'ont pas trouvé de milieu favorable à leur développement. C'est ainsi que les faluns classiques sablo-gréseux de Saucats et de Cestas offrent une faune riche et très diversifiée où abondent *Loxoconcha*, *Krithe*, *Hemicytherideis*, *Neocytherideis*, *Cyamocytheridea*. En revanche, les représentants des genres *Cytheretta*, *Echinocythereis*, *Bythocypris* et *Cytherella* restent plutôt rares. De tels groupements sont absolument comparables à ceux qu'on peut observer dans les dépôts aquitaniens de Villandraut.

L'observation détaillée des affleurements, situés aux alentours de Léognan met en évidence quelques modifications. C'est ainsi que la faune relevée dans le gisement des Bougès, tout en restant semblable dans ses grandes lignes à celles de Cestas et Saucats, indique un certain changement. Quelques espèces sont moins abondantes, en particulier celles appartenant au genre *Cyamocytheridea*. D'autres se développent : *Bythocypris arcuata* von Munster; certaines enfin apparaissent telles que *Paracypris polita* Sars. Ces modifications s'accentuent au sein des formations sableuses du gisement du Coquillat où les genres *Bythocypris* et *Paracypris* sont bien représentés. La cause de cette transformation progressive de la faune d'Ostracodes réside dans les relations étroites qu'elle présente avec le passage insensible d'un milieu très littoral (Cestas, Saucats) à un habitat néritique (Léognan).

Cette évolution paléobathymétrique de la faune d'Ostracodes se retrouve lors de l'examen paléontologique des sédiments rencontrés au cours du fonçage de puits de recherches d'eau dans la zone considérée. Les forages effectués à Saucats, Cestas, Léognan et au Barp donnent, pour l'Aquitanien, des assemblages fauniques abondants, présentant la variabilité caractéristique de la zone littorale. Lorsqu'on considère, dans ces mêmes forages, les terrains attribués au Burdigalien, la faune d'Ostracodes témoigne d'une adaptation nette à un milieu, sinon plus profond du moins déjà plus éloigné de la côte. Cette modification de l'ensemble des formes rencontrées en fonction d'un approfondissement des eaux s'exagère dès qu'on quitte le pays bordelais pour se rapprocher de la côte actuelle. Les forages d'Hourtin et de Carcans ont traversé les couches du Miocène inférieur ne renfermant qu'un petit nombre d'espèces mal représentées, parmi lesquelles seules les formes appartenant aux genres typiquement néritiques (*Cytheretta*, *Echinocythereis*) sont communément rencontrées. L'appauvrissement de la faune est encore plus accentué dans le Girondien des forages du Porge et d'Arès : les formes précédentes se raréfient et seules les *Cytherella* présentent un grand développement. Cette dernière trans-

formation témoigne d'un changement de milieu, le dépôt intéressant alors la zone néritique largement ouverte.

Il résulte de toutes ces observations que la faune d'Ostracodes subit des variations considérables en relation étroite avec l'augmentation en épaisseur de la tranche d'eau marine. Ce changement graduel se fait au fur et à mesure de l'accroissement de la distance à la côte et indépendamment de l'« étage » considéré. En bordure du rivage, les mêmes formes s'épanouissent tant dans l'Aquitanien que dans le Burdigalien et seules les conditions de dépôt amènent des différences sans relation avec la notion de temps.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

PALÉONTOLOGIE. — *La limite supérieure du Crétacé continental dans le bassin d'Aix-en-Provence.* Note de MM. **Raymond Dughi**, **Roger Rey** et **François Sirugue**, présentée par M. Roger Heim.

Dès 1898, Vasseur répartissait dans le Danien, le Montien et le Thanétien le résidu de l'ancien Vitrollien de Matheron qui restait compris entre le calcaire de Rognac à la base et le calcaire à *Physa prisca* au sommet, c'est-à-dire les argiles rutilantes, le marbre et les argiles supérieures de Vitrolles ([1]). Près de Vitrolles, le banc calcaire des Pinchinades, situé dans les argiles supérieures à 3 m au-dessus du marbre de Vitrolles, lui livrait dans sa masse *Physa montensis* et à son sommet une coquille terrestre, *Palæostrophia matheroni*, au-dessus de laquelle les argiles supérieures appartiennent au Thanétien, car elles contiennent des lits calcaires passant latéralement à des calcaires à *Physa prisca*. La présence d'un banc calcaire à *Bauxia* et Unios dans les argiles inférieures, à 6 m au-dessus du calcaire de Rognac, lui permettait, en outre, d'étendre légèrement vers le haut le Rognacien ou Danien, si bien que son Montien répondait *à la plus grande partie des argiles inférieures*, au marbre de Vitrolles, à la partie tout à fait inférieure des argiles supérieures et au banc des Pinchinades, et n'était attesté par des fossiles qu'au niveau de ce dernier. Les géologues provençaux adoptèrent les résultats de Vasseur, avec cette différence toutefois qu'ils rangent le Montien dans l'Éocène et qu'à la suite de Collot (1891), ils font passer la limite supérieure du Crétacé au sommet du calcaire de Rognac le plus élevé, peut-être parce que l'adjonction au Danien d'une *petite fraction des argiles vitrolliennes inférieures* ne peut se traduire graphiquement aux échelles courantes ([2]). La mise en évidence d'ossements, d'innombrables fragments de coquilles et d'une multitude d'œufs entiers de Dinosaures, non seulement dans le Bégudo-Rognacien ou Maestrichtien-Danien de Denizot, mais dans la *presque totalité de la puissance des argiles vitrolliennes inférieures du bassin d'Aix*, nous a, d'autre part, conduits à étendre ce Maestrichtien-Danien — et, par conséquent, le Crétacé supérieur continental — jusqu'au-dessous du marbre de Vitrolles et de son poudingue de base (poudingue de la Galante), qui surmontent ces argiles et marquent un épisode remarquable de la sédimentation dans le bassin (subsidence). Cette extension est d'ailleurs corroborée par la présence, dans les gisements vitrolliens, de mollusques crétacés à côté des restes de Dinosaures; à Roques-Hautes, au pied de Sainte-Victoire, on note une faunule, avec notamment *Cyclophorus heliciformis* Math., *Lychnus marioni* Roule, *Physa galloprovincialis* Math. ([3]).

Le Vitrollien inférieur de la partie la moins brécheuse de Roques-Hautes, entre le ruisseau de Roques-Hautes à l'Est et les Grands Creux à l'Ouest, vient de nous fournir récemment, dans les couches connues depuis Collot (1880) sous le nom de calcaire à Unios, Paludines et *Melania colloti* Math., dans une station de l'extrémité Ouest de ces calcaires (coordonnées Lambert : $x = 858{,}9$; $y = 141{,}8$), une nouvelle faune malacologique, qui sera étudiée en détail par l'un de nous, mais qui d'ores et déjà offre des fossiles très significatifs ([4]).

Ce calcaire, assimilé au Londinien par la carte au 1/80 000e et au marbre de Vitrolles (Montien *e1b*) par la carte au 1/50 000e qui vient de paraître, couronne, au-dessus du calcaire de Rognac de la cassure anticlinale s'étendant du château du Tholonet au Trou, une série de couches très riches en œufs de Dinosaures : marnes roses, brèche de la Crête du Marbre, marnes roses à éléments détritiques, marnes rutilantes, violettes ou roses avec

bandes de grès et lits de calcaire, marnes blanchâtres. Il est surmonté par une marne violacée traversée par une bande de calcaire bréchoïde assimilable au marbre de Vitrolles, et par des brèches terminales transgressées par le Tortonien. Dans la station étudiée, il se compose en réalité de treize bancs calcaires séparés par des marnes grisâtres souvent teintées de jaune et de rose, d'abord épaisses, puis minces entre les bancs sommitaux.

Au sommet des marnes blanchâtres riches en œufs de Dinosaures, au contact du premier banc calcaire, une couche grise passant au rose à sa partie supérieure nous a permis de recueillir en abondance de grands Unios à charnière conservée, *Melania ollierensis* Roule (= *Melania colloti* Math. demeurée à l'état de *nomen nudum*), *Pyrgulifera armata* Math. à tous les stades de développement, inerme et parfois armée, et qui répond aux paludines dont parlait Collot, et enfin *Palæostoa cureti* Nicolas. Un second banc calcaire, séparé du premier par des marnes roses-jaunâtres à coquilles d'œufs de Dinosaures, contient des ossements de Reptiles et de très nombreux petits Gastropodes. Un septième banc a donné plusieurs exemplaires de *Bauxia disjuncta* Math. (= *Bauxia baylei* Math.). Dans les marnes sus-jacentes à ce banc, on trouve des fragments de coquilles d'œufs de Dinosaures, ainsi que *Bauxia disjuncta* et *Bauxia bulimoides* provenant des bancs calcaires supérieurs, *entre lesquels ne s'observent plus de restes de Dinosaures*. Une station au Nord-Ouest des calcaires où se mêlent des produits d'érosion présente un mélange des fossiles ci-dessus avec *Clausilia patula* Math.

Tous les fossiles du Vitrollien inférieur de Roques-Hautes ont incontestablement un « cachet crétacé » au même titre que les œufs de Dinosaures. Ils remontent, soit au Fuvélien (*M. ollierensis*), soit au Bégudien (*P. galloprovincialis*, *C. heliciformis*, *L. marioni*), soit au Rognacien (*P. armata*, *B. disjuncta*, *B. bulimoides*, *P. cureti*). Certains, comme *P. armata* et les *Bauxia*, sont tenus pour très caractéristiques du Rognacien. Tous sont considérés comme appartenant à des faunes chaudes ([5]).

Le calcaire à Mélanies, Paludines et Unios de Roques-Hautes est homotaxique des calcaires du Maestrichtien-Danien, et l'on constate à son sommet la brusque disparition des Dinosaures et des faunes chaudes crétacées, sans doute à l'occasion d'une oscillation thermique plus forte que celles auxquelles nous attribuons les coquilles d'œufs de Dinosaures que nous avons appelées coquilles bistratifiées (Dughi et Sirugue, *loc. cit.*). Il est donc prouvé, une fois encore, que les argiles vitrolliennes inférieures du bassin d'Aix ou leurs équivalents doivent être rangés dans le Maestrichtien-Danien.

([1]) *Comptes rendus*, 127, 1898, p. 890. Les « argiles » vitrolliennes contiennent toutes au moins 50 % de calcaire.

([2]) *Carte géologique de la France au* 1/80 000e, feuille 235, 1950; *Carte géologique de la France au* 1/50 000e, feuille XXXII-44, 1959; *Plan directeur*, Aix 2; G. Corroy, *Bull. carte géol. Fr.*, 55, n° 251, 1957.

(3) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 707 et 907; 246, 1958, p. 2271 et 2386; 248, 1959, p. 272; 83e *Congrès Soc. Sav.*, Aix, 1958; A. Billerey, *Ann. Fac. Lettres Aix*, n° 32, 1958, p. 227-257; K. Gripp, *Natur u. Volk*, 89, n° 2, 1959, p. 33-43; E. Martini, *Umschau in Wiss. u. Techn.*, Frankfurt A. M., n° 20, 1959, p. 628-629. *Cf.* M. Bertrand, *Ann. Mines*, juillet 1898; G. Corroy, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 13, 1957, p. 286.

(4) M. G. Laurent et M. le Docteur E. Vincent nous ont aidés dans nos recherches. *Voir* L. Collot, *Description géol. des environs d'Aix-en-Provence*, Montpellier, 1880.

(5) *Voir* J. Avias et R. Rey, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 15, 1958, p. 370.

(*Musée d'Histoire Naturelle d'Aix-en-Provence.*)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Sur l'existence d'une association particulière de Nannoconidés dans le Crétacé supérieur du bassin de Paris.* Note (*) de M. **Georges Deflandre** et Mme **Marthe Deflandre-Rigaud**, présentée par M. Jean Piveteau.

Apparemment localisés jusqu'ici dans l'extrême sommet du Jurassique et dans le Crétacé inférieur de la zone méditerranéenne, des Nannoconidés ont été découverts dans une craie sénonienne des environs de Dreux, en une association formée d'espèces nouvelles (*Nannoconus dauvillieri, N. multicadus*) et d'espèces déjà connues de l'Aptien et de l'Albien (*N. truitti, N. elongatus, N. minutus*).

La famille des Nannoconidés, proposée récemment par l'un de nous ([1]) ne comporte qu'un genre, *Nannoconus* Kamptner, 1931, et dix espèces décrites entre 1931 et 1955. Parfois abondants au point d'engendrer,

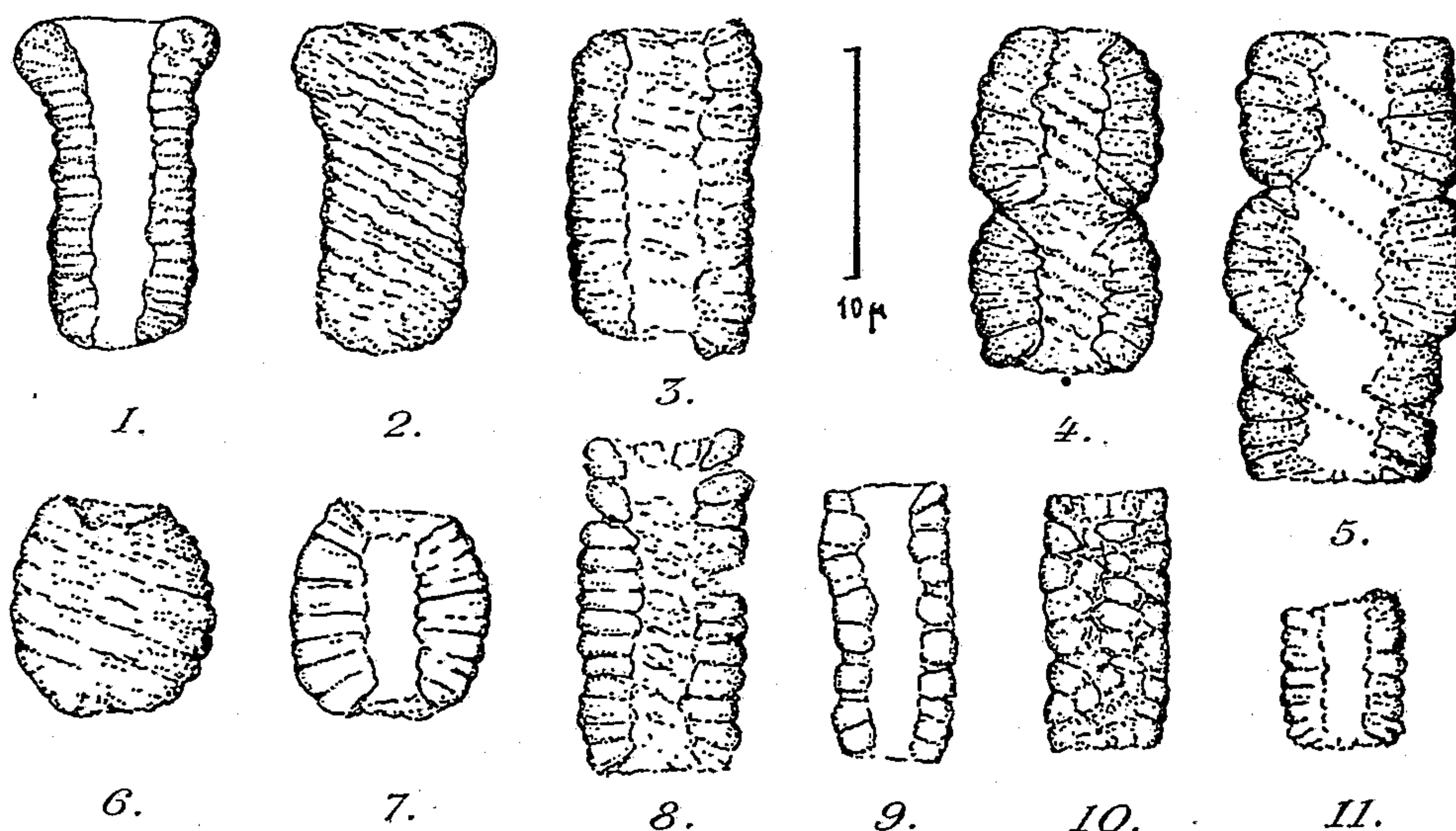


Fig. 1 à 11. — Nannoconidés de la craie sénonienne de Saint-Denis-de-Moronval (Eure-et-Loir). 1-2, *Nannoconus dauvillieri* n. sp.; 3, *N. elongatus* Bronn.; 4-5, *N. multicadus* n. sp.; 6-7, *N. truitti* Bronn.; 8, *N. elongatus* Bronn. var. *cylindrus* n. v.; 9-10, *N. elongatus* Bronn. var. *macrolithus* n. v.; 11, *N. minutus* Bronn. (G × 2000.)

associés à d'autres microorganismes, d'importantes couches de sédiments, ces nannofossiles calcaires de très petite taille (5-20 µ, rarement plus), d'origine planctonique, ont une morphologie singulière qui les écarte de nos classifications. Ils ont été hypothétiquement rapprochés des Coccolithophoridés en 1941 ([2]), puis de nouveau en 1952 [G. Deflandre ([3])]; en 1955, Bronnimann ([4]) considère leur position systématique comme « toujours obscure », tandis que Colom ([5]) l'année suivante, évoque un arrangement des Nannocônes en forme de Rhabdosphère. Cette hypothèse a été prise en considération avec d'autres comparaisons morphologiques ([1]) qui circonscrivent le problème mais n'apportent pas encore la solution.

La répartition stratigraphique des Nannoconidés était, jusqu'ici, limitée au Crétacé inférieur et au sommet du Jurassique (Portlandien). Leur distri-

bution géographique, tout d'abord restreinte au domaine méditerranéen et subalpin, s'étendait d'après Bronnimann [4] de la Roumanie à Cuba et probablement au Mexique.

En signalant ici l'existence de Nannoconidés dans le Crétacé supérieur du bassin parisien, nous étendons considérablement cette répartition, à la fois dans l'espace et dans le temps. Le déplacement de quelques centaines de kilomètres de la limite septentrionale connue est peut-être plus chargé de signification qu'il ne le semble à première vue. Mais la démonstration de la persistance des Nannoconidés jusque dans le Sénonien apparaît, dans l'immédiat, comme beaucoup plus importante.

C'est au cours de l'étude des coccolithes contenus dans la craie qui adhérait à un silex [6] que nous avons décelé une association de *Nannoconus* bien différente de celles que nous avions observées tant dans le Tithonique alpin que dans le Crétacé inférieur de Haute-Provence (inéd.).

Elle comporte : 1° plusieurs espèces connues de l'Aptien et de l'Albien [*Nannoconus truitti* Bronnimann (*fig.* 6-7), *N. minutus* Bronn. (*fig.* 11), *N. elongatus* Bronn. (*fig.* 3), avec deux variétés nouvelles de cette dernière espèce, var. *macrolithus* n. v. (*fig.* 9-10) et var. *cylindrus* n. v. (*fig.* 8)]; 2° deux espèces nouvelles [*Nannoconus dauvillieri* n. sp. (*fig.* 1-2), *N. multicadus* n. sp. (*fig.* 4-5)]. La première de ces espèces nouvelles, *N. dauvillieri*, ne ressemble à aucune forme connue et son principal caractère (un pôle évasé) est même assez inattendu dans le genre. La seconde, *N. multicadus*, est typiquement pluriloculaire (*fig.* 4-5) et ses constituants pris individuellement évoquent souvent la morphologie de l'espèce *Nannoconus truitti* Bronn. (*fig.* 6-7). Nous devons considérer présentement cette structure complexe comme justifiant une distinction spécifique. Cependant on ne saurait taire que de telles structures semblent aussi évoquer des processus de reproduction, stades de division ou de croissance. *Il y aurait alors là les premières données sur la biologie, jusqu'ici totalement inconnue des Nannoconidés.* Mais alors, pourquoi de tels phénomènes n'auraient-ils pas encore été aperçus chez les espèces plus anciennes, si abondantes que tous les observateurs ont pu en voir des milliers de spécimens ? Nos premières recherches ne nous permettent pas de résoudre ce problème, qui nous paraît trop important pour n'être pas abordé avec une extrême prudence.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) G. DEFLANDRE, *Rev. Micropal.*, 2, fasc. 3 (sous presse).

(2) G. DEFLANDRE, *La vie créatrice de roches*, Coll. *Que sais-je*, 1re édit., 1941, p. 85; 5e édit., 1956, p. 86.

(3) Classe des Coccolithophoridés *in* P.-P. GRASSÉ, *Traité de Zoologie*, I (1), 1952, p. 469.

(4) *Micropaleontology*, 1, fasc. 1, 1955, p. 28-51.

(5) *Bol. Inst. Geol. Min. Espana*, 67, 1956, p. 37.

(6) Nous sommes redevables de ce silex à M. Alexandre Dauvillier, qui l'avait recueilli à notre intention dans une carrière près de Saint-Denis-de-Moronval, à quelques kilomètres de Dreux (Eure-et-Loir). Des échantillons de craie de ce gisement, prélevés récemment, ont permis : 1° de revoir les Nannoconidés; 2° de préciser, grâce à l'étude de la microfaune de foraminifères, l'âge de la craie que M. P. Marie considère comme Sénonien moyen.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Détermination de charbons de bois recueillis dans la grotte de Lascaux.* Note (*) de M. **Clément Jacquiot** et Mme **Marie-Christine Hermier**, présentée par M. Philibert Guinier.

L'examen anatomique de fragments de bois carbonisé recueillis dans la grotte de Lascaux a permis d'identifier, outre une série d'essences de la flore actuelle, le bois d'une *Taxodiaceæ*.

M. l'Abbé Glory, collaborateur de M. l'Abbé Breuil, qui dirige à Lascaux l'ensemble des recherches, nous a demandé de déterminer une série de fragments de bois carbonisé recueillis par lui dans la grotte. Il nous avait précisé qu'un dosage du ^{14}C avait permis de fixer à 17 000 ans l'ancienneté de ces charbons. Ce matériel étant en excellent état de conservation, il nous a été possible d'observer en lumière réfléchie non seulement le plan ligneux, mais les sculptures des membranes et de parvenir dans tous les cas à la détermination du genre. De plus, nous avons observé la courbure des cernes d'accroissement, qui permet de préciser si les échantillons proviennent de la partie centrale d'une tige ou de la périphérie d'une tige de fort diamètre et la proportion du bois final dans l'accroissement (texture) qui fournit des indications intéressantes sur le climat.

Résultats. — A. *Charbons provenant du Puits au Bison éventré.*

1. (2 échantillons) : Bois feuillu à zone poreuse. Vaisseaux du bois final disposés en flammes radiales. Rayons ligneux de deux types : unisériés et multisériés, ces derniers épais et très hauts. Faible proportion de bois final (texture faible). Faible courbure des accroissements. *Quercus* sp. à feuilles caduques.
   Échantillons d'une tige de fort diamètre provenant de chênes à feuilles caduques à bois tendre, ayant cru en peuplement dense.
2. (6 échantillons) : Conifère sans canaux sécréteurs. Rayons homogènes peu élevés (1 à 4 cellules). 2-4 petites ponctuations cupressoïdes par champ de croisement. Texture faible. Cernes à courbure accentuée. *Juniperus* sp.
3. (4 échantillons) : Conifère sans canaux sécréteurs. Rayons homogènes peu élevés (1 à 15 cellules). 1-2 grandes ponctuations taxodioïdes par champ de croisement. Parenchyme vertical présent. Texture faible. Courbure des accroissements très faible. *Sequoiaxylon.*
4. (2 échantillons) : Feuillu à pores diffus. Vaisseaux à répartition diffuse, à grandes ponctuations hexagonales. Rayons unisériés hétérogènes, ponctuations des champs de croisement grandes. Accroissements larges, à courbure accentuée. *Salix* sp.

B. *Charbons provenant de la galerie axiale (Cheval retourné) :*

1. (9 échantillons) : Conifère à canaux sécréteurs surtout localisés dans la zone de transition du bois initial au bois final. Rayons unisériés hétérogènes. Parois des trachéides transversales épaisses et dentées. 2-4 ponctuations pinoïdes ovales par champ de croisement. Cernes à courbure faible. Texture faible.
   Pinus sp. (identique à *P. pinaster* Sol.).
2. (25 échantillons) : Même diagnose que A 2. Courbure accentuée des cernes.
   Juniperus sp.
3. (3 échantillons) : Même diagnose que A 3. Texture faible. Cernes à courbure très faible.
   Sequoiaxylon.

4. (10 échantillons) : Feuillu à pores diffus. Vaisseaux disposés en files radiales, à épaississements spiralés, à perforations scalariformes. Rayons unisériés, parfois bisériés. Faux rayons. Cernes à courbure accentuée. *Corylus* sp.

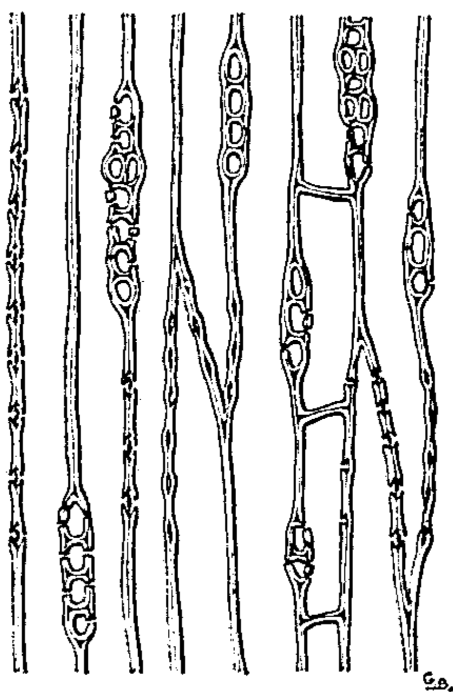
5. (3 échantillons) : Feuillu à pores diffus. Vaisseaux peu nombreux, à perforations scalariformes, à ponctuations petites et très nombreuses. Rayons 1-3 sériés. Fibres trachéides. Cernes à courbure accentuée. *Betula* sp.

6. (1 échantillon) : Feuillu à pores diffus. Vaisseaux isolés ou en courtes files radiales pourvus de perforations scalariformes. Rayons unisériés. Faux rayons. Courbure des cernes accentuée. *Alnus* sp.

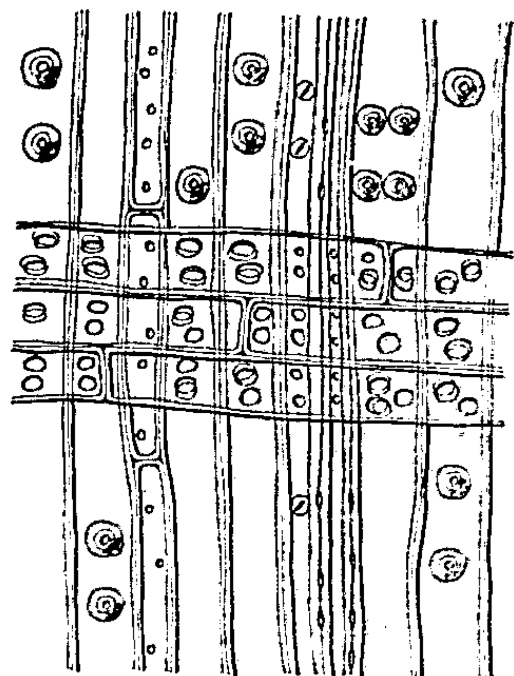
7. (1 échantillon) : Feuillu à zone poreuse. Gros vaisseaux à section elliptique. Petits vaisseaux du bois final disposés en flammes radiales. Rayons uni-, parfois bisériés. Fibres trachéides.

Échantillons à structure madrée, d'observation difficile, probablement. *Castanea.*

8. (10 échantillons) : Même diagnose que A 1. Tous les échantillons proviennent de tiges de gros diamètre. Leur texture est faible à moyenne (bois tendre ou mi-dur). *Quercus* sp. à feuilles caduques.

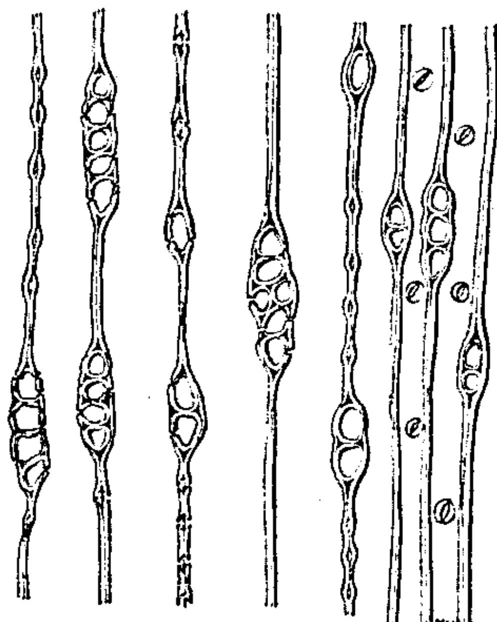


I

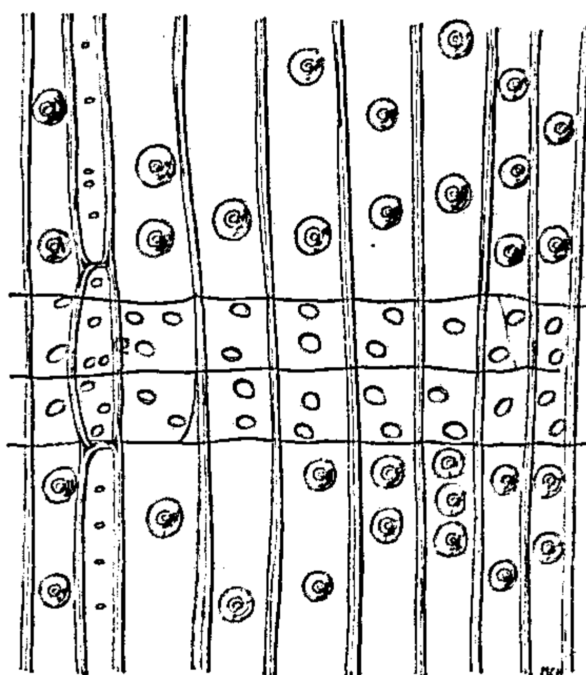


II

I et II. — *Sequoia gigantea* Torr.
I, Coupe tangentielle; II, Coupe radiale (G × 90).



III



IV

III et IV. — *Sequoiaxylon* de Lascaux. III, Coupe tangentielle; IV, Coupe radiale (G × 100).

DISCUSSION. — En ce qui concerne le climat, la composition de la flore et la texture faible des bois des Conifères indique un climat doux, à printemps précoce, très comparable au climat actuel des plaines occidentales de la France. La flore ligneuse est entièrement comparable à la flore actuelle de la région; une exception résulte de la présence du bois de *Taxodiaceæ* que, en raison de son analogie avec celui de *Sequoiagigantea*, nous avons dénommé *Sequoiaxylon*. Ce bois présente une ressemblance frappante avec celui d'échantillons provenant des gisements tertiaires d'Arjuzanx (Landes).

Les bois de Lascaux datent d'une oscillation chaude précédant le Würm III, qui lui-même précède, en général, le Magdalénien. Il apparaît donc comme possible que la *Taxodiaceæ* découverte à Lascaux, et descendante de l'espèce du Tertiaire, ait été éliminée lors des périodes froides ultérieures.

Observations de M. PHILIBERT GUINIER.

L'étude des débris de bois et des charbons trouvés dans les gisements préhistoriques fournit des indications précieuses sur la flore locale à l'époque considérée et sur l'histoire de la végétation. Trop longtemps les préhistoriens, attentifs à recueillir ossements, outils et objets divers, ont négligé ces restes végétaux.

On admet volontiers que des espèces ligneuses appartenant à des genres bien représentés en Europe à la fin de l'ère tertiaire, et existant encore en Amérique ou en Asie, ont été brutalement éliminées par les froids survenus à l'époque glaciaire. La persistance à Lascaux d'un *Sequoia* prouve que la disparition de ces espèces a pu être progressive. Dans ce processus l'action du froid peut n'être pas seule en cause, mais aussi les changements survenus dans les conditions de concurrence vitale et, à partir d'un certain moment, l'action destructrice ou modificatrice de l'Homme.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Euphorbiacées. Développement de l'embryon chez l'*Euphorbia palustris *L.* Note (*) de M. **Dang-Van-Liem**, présentée par M. René Souèges.

L'*Euphorbia palustris* L. se rattache, comme l'*Euphorbia exigua* L., au type fondamental du *Myosurus minimus* L. Il se distingue de l'autre Euphorbe par une division fréquemment verticale des quadrants, entraînant une différenciation tardive de l'épicotyle et de l'hypocotyle, et également par l'individualisation plus lente des initiales de l'écorce au sommet radiculaire.

L'embryogénie des Euphorbes nous a été révélée, pour la première fois, par R. Souèges, qui a défini les lois du développement embryonnaire chez l'*Euphorbia exigua* L. (1). L'espèce se rattache au type fondamental du *Myosurus minimus* L. (2) mais constitue un type secondaire, d'abord par

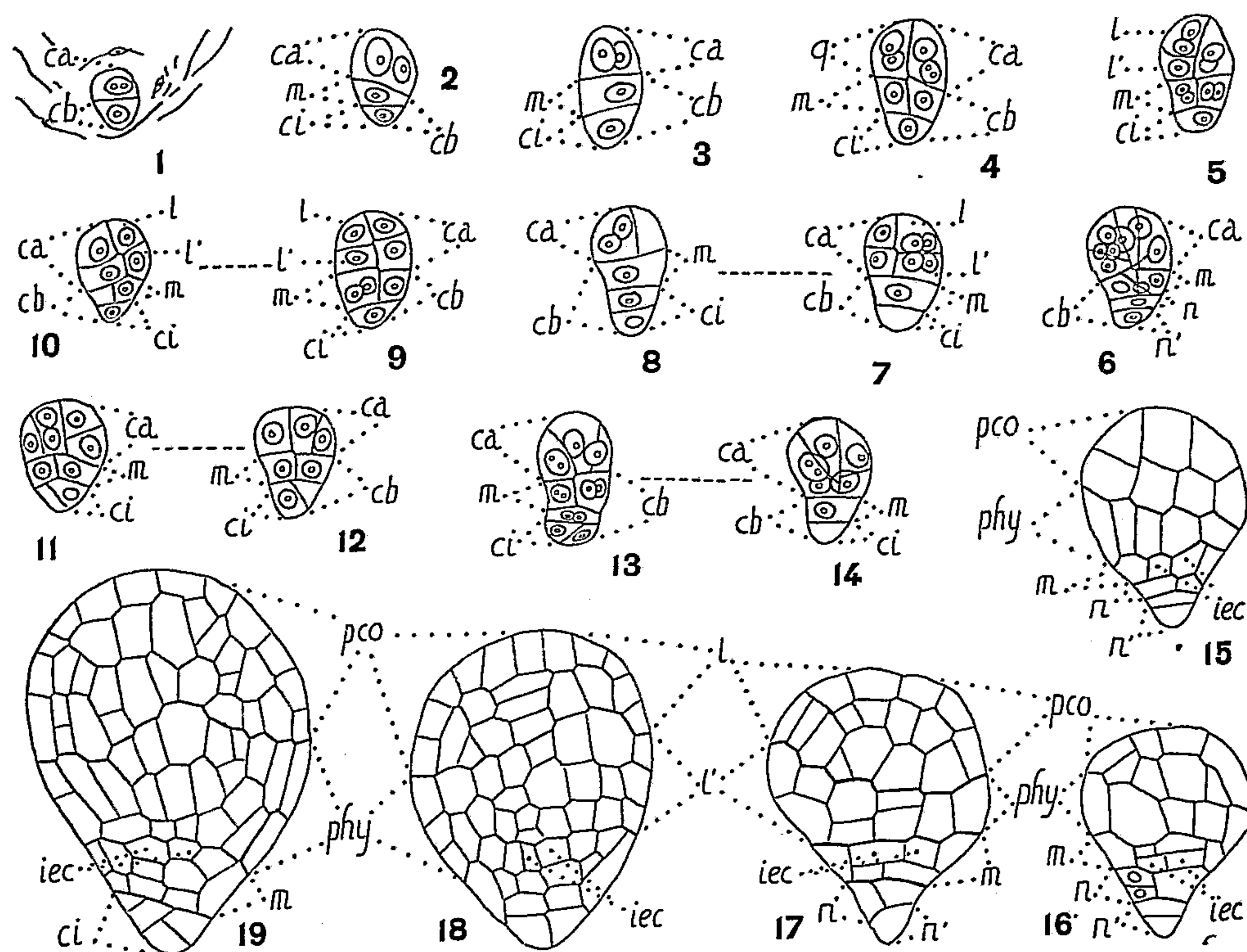


Fig. 1 à 19. — *Euphorbia palustris* L. — Les principaux stades du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule intermédiaire et, *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs; *l'*, octants inférieurs; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *de*, dermatogène; *pco*, partie cotylée; *phy*, partie hypocotylée; *iec*, initiales de l'écorce de la racine (G × 305). Les groupes de figures : 7 et 8, 9 et 10, 11 et 12, 13 et 14, correspondent aux deux coupes successives d'un même embryon.

le retard de la segmentation dans les deux blastomères inférieurs à partir de la tétrade, ensuite par l'organisation plus nette que chez les Renoncula-

cées, de l'extrémité radiculaire. Chez le *Phyllanthus Niruri* L., R. P. Singh [3] fait état de la succession d'une tétrade *primaire* linéaire en C_2 et d'une tétrade *seconde* en A_2. L'espèce se rattacherait au type embryonomique de l'*Hypericum perforatum* L. [4], qui correspond, dans la seconde période embryogénique, à celui du *Myosurus minimus* dans la première période [5].

L'étude embryogénique des Euphorbiacées a permis de situer pour la première fois avec certitude l'emplacement de la famille dans une classification vraiment naturelle. Elle a établi de façon définitive les liens qui unissent les Euphorbiacées aux Renonculacées, démontré que c'est à juste titre qu'on rapprochait souvent la famille de l'ordre des Malvales, et qu'on la plaçait à tort dans certains systèmes, auprès des Urticacées.

Mais les Euphorbiacées sont une famille extrêmement vaste et le genre *Euphorbia* compte, à lui seul, plus de 600 espèces. Il nous a paru intéressant de vérifier si les lois du développement étaient comparables chez toutes les Euphorbes. Nous nous sommes adressé pour cela à une espèce vivace, l'*Euphorbia palustris* L., bien différente, par son mode de vie, de l'*Euphorbia exigua* L., qui est une plante annuelle. Les échantillons qui ont servi à nos recherches ont été récoltés, au cours d'herborisations, dans la région parisienne.

L'embryon bicellulaire (*fig.* 1) donne naissance à une tétrade de la catégorie A_2 (*fig.* 2 et 3). A la troisième génération, le proembryon comporte sept cellules disposées en trois étages, la cellule inférieure *ci* de la tétrade ne s'étant pas encore divisée (*fig.* 4). A la quatrième génération, les quadrants peuvent prendre des parois transversales et donner huit octants répartis en deux étages (*fig.* 9 et 10 qui correspondent à deux coupes successives d'un même embryon). Mais, très souvent, certains quadrants se cloisonnent à l'aide de parois anticlines plus ou moins obliques (*fig.* 5 et 6) ou verticales (*fig.* 6, 8 et 11 à 14). Pendant ce temps l'étage *m* se sépare en quatre cellules circumaxiales, tandis que *ci* prend une paroi, soit transversale (*fig.* 6 et 8) ou, plus souvent, verticale (*fig.* 9, 10, 11, 12, 13).

Aux stades immédiatement ultérieurs le proembryon augmente rapidement de volume; il est souvent malaisé de définir les limites entre l'épicotyle et l'hypocotyle (*fig.* 15 à 19). L'établissement de parois transversales dans les cellules filles des quadrants, quand ces cellules se sont d'abord séparées par des parois verticales, permet cependant d'identifier assez rapidement les deux régions fondamentales du proembryon.

Toujours en raison des anomalies survenues dans le cloisonnement initial des quadrants, l'individualisation des histogènes est également retardée. En particulier, les premiers éléments du dermatogène pourraient ne pas s'identifier toujours aux premières cellules placées à l'extérieur des éléments situés autour de l'axe, mais pourraient provenir de leur division longitudinale.

Au niveau de *m*, les quatre cellules circumaxiales, en se segmentant verticalement, séparent quatre éléments circumaxiaux et quatre cellules périphériques (*fig.* 15). Les éléments circumaxiaux se divisent à leur tour transversalement en donnant, vers le haut, quatre initiales de l'écorce radiculaire et, vers le bas, quatre éléments primordiaux de la coiffe (*fig.* 16).

Les cellules qui proviennent de *ci* sont à l'origine d'un suspenseur peu développé, particulièrement court quand la première segmentation de *ci* a été verticale.

Malgré les irrégularités qui se produisent dans le cloisonnement de l'étage *q*, l'embryogénie de l'*Euphorbia palustris* s'apparente à celle de l'*Euphorbia exigua*. Lorsqu'il s'agit de formes où les octants sont disposés régulièrement en deux étages, elle est en tous points, comparable. Et

quand certains quadrants se divisent verticalement, les destinées de la cellule basale restent les mêmes que chez l'*Euphorbia exigua*; les formules $cb = iec + co + s$ et $ca = pco + pvt + phy + ice$ sont les mêmes. Dans les deux cas, la cellule *m* est une cellule hypophysaire vraie, puisqu'elle est génératrice des initiales de l'écorce au sommet radiculaire et du primordium de la coiffe.

Cependant, l'*Euphorbia palustris* présente des caractères nettement plus archaïques que ceux de l'*Euphorbia exigua*, étant donné, d'une part, le retard fréquent apporté dans la différenciation des parties cotylée et hypocotylée et, d'autre part, la plus grande complication des segmentations qui président à la différenciation de l'hypophyse.

Ces résultats, tout en plaidant en faveur de l'homogénéité embryogénique des Euphorbes, démontrent cependant que l'étude plus approfondie du genre permettrait peut-être de mettre en évidence des critères pouvant servir à établir une classification phylogénétique des nombreuses espèces qui le constituent. Ils révèlent également que, même lorsque des irrégularités se produisent dans le développement de leur embryon, les Euphorbiacées n'en restent pas moins apparentées au même type embryonomique qui est bien différent de celui auquel se rattachent les Buxacées dont nous avons élucidé récemment l'embryogénie ([6]).

(*) Séance du 23 novembre 1959.

([1]) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 73, 1926, p. 245-260.

([2]) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 58, 1911 p. 542, 629, 718; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 59, 1912, p. 23, 51; *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 686.

([3]) R. P. Singh, *Agra. Univ. Journal of research (Sc.)*, 5, 1956, p. 163, 167.

([4]) D. Johansen, *Plant Embryology*, Mass., U. S. A., 1950.

([5]) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., partie spéciale : 1re *période du système*, Hermann, Paris, 1948.

([6]) Dang-Van-Liem, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1844.

(*Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Valeur du* pH *dans les ensilages d'aliments du bétail.* Note de M[lle] **Amédée Rousset**, présentée par M. Roger Heim.

Pour Virtanen [1], l'obtention d'une acidité traduite par pH inférieur à 4 est la condition essentielle pour la réussite d'un ensilage. C'est également le point de vue de la majorité des chercheurs; cependant, Watson [2] signale que les ensilages de fourrages à demi-fanés de bonne qualité présentent des pH de l'ordre de 4,8-5,4.

Nous avons cherché quels étaient les facteurs intervenant sur l'acidification du milieu ensilé et quelle était l'influence de cette acidification sur la conservation.

Dans l'ensilage ordinaire, le pH minimum est atteint généralement 3 à 15 jours après la mise en silo, tant pour les fourrages verts que pour les matériaux riches en sucres réducteurs; cependant, dans ces derniers, s'il y a eu un traitement plus ou moins stérilisant avant l'ensilage (cossettes épuisées de betteraves sucrières, pommes de terre cuites), le pH s'abaisse lentement en fonction du temps; et nous constatons que, même à pH inférieur à 4, l'ensilage est impropre à la consommation. Donc, un pH bas ne garantit pas, *a priori*, le succès de la conservation. La présence de sucres réducteurs entraîne une augmentation indéniable de l'acidité réelle. Mais à l'inverse de la plupart des auteurs, à l'exception d'Archibald [3], nous observons qu'à teneurs identiques en azote total, l'ensilage de Légumineuses présente une acidité actuelle plus élevée que l'ensilage de Graminées. Par contre, nous vérifions qu'il y a augmentation du pH en fonction directe de la teneur en matières azotées pour des matériaux de même nature. Le tableau suivant illustre ces observations :

Matériel.	N total (g % M. S.).	(Sucre glucose) (g % M. S.).	pH moy.	pH min.
Cossettes de betteraves sucrières	0,91	63,4-70,4	3,80	3,50
Cossettes épuisées de betteraves sucrières	1,47	2,3-3,3	3,90	3,65
Pommes de terre crues	1,43-1,85	3,8-6,2	4,20	4,15
Herbes de prairie naturelle n° 7	1,26-1,83	–	4,80	4,45
Ray-grass	2,55	–	5,80	5,60
Trèfle	2,40-3,05	–	4,40	4,30
Feuilles de trèfle	4,65	–	6,00	5,40

Que devient l'acidité du milieu lors de l'adjonction de HCl ou HCOOH ? A partir de fourrages verts analogues à ceux de Virtanen, avec une addition de HCl au moins double (10,2-19 g/kg contre 4-6,2 g/kg) nous n'avons amené, qu'à de très rares exceptions près, le pH à une valeur inférieure ou égale à 4. Si les premiers jours après l'ensilage, l'acidité se traduit par un pH très bas, inférieur à 3, après 3 à 4 jours, le pH remonte et se

stabilise au-dessus de 4; le résultat final atteint est le même que lors d'une adjonction plus faible d'acide. La forme de la courbe d'abaissement du pH en fonction du temps après addition d'une grande quantité d'acide met en évidence l'influence des substances tampons présentes dans le substrat; et ce pouvoir tampon du substrat détermine une limite à l'acidification par l'acide ajouté. Cette constatation met en évidence que l'obtention d'un pH inférieur à 4 n'est pas la clé de voûte d'un bon ensilage puisqu'un phénomène naturel s'y oppose. Les pH inférieurs à 4 sont obtenus à partir de matériaux riches en sucres réducteurs. Les mêmes facteurs interviennent sur le degré d'acidification dans l'ensilage ordinaire et l'ensilage aux acides. Mais l'action de l'acide sur l'abaissement du pH est réellement sensible dans l'ensilage des fourrages verts; et elle est d'autant plus grande que le matériel est plus homogène. Le tableau suivant rapporte nos résultats expérimentaux :

	pH					
	ensil. ordinaire		ensil. HCOOH		ensil. HCl	
Matériel.	min.	moy.	min.	moy.	min.	moy.
Cossettes épuisées de betteraves sucrières	3,65	3,90	3,60	3,90	3,35	3,75
Pommes de terre cuites	4,10	4,50	4,20	4,40	4,00	4,25
Cossettes de betteraves sucrières	3,50	3,80	3,90	4,00	3,50	3,75
Pommes de terre crues	4,15	4,20	3,80	4,00	3,40	3,80
Feuilles de trèfle	5,40	6,00	4,40	4,85	4,50	4,85
Trèfle et luzerne	4,30	4,80	4,00	4,50	4,00	4,50
Luzerne (avec addition d'une grande quantité d'acide)	–	–	3,80	4,00	2,85	4,10
Herbes de prairie naturelle n° 7	4,45	4,80	4,10	4,40	3,80	4,05
Ray-grass	5,60	5,80	4,30	4,60	3,95	4,15

Ce tableau met également en évidence que l'addition de HCOOH n'entraîne généralement pas une acidification aussi poussée du substrat que HCl; or, les résultats ont montré que les ensilages HCOOH sont ceux où les fermentations butyriques se développent exceptionnellement.

Cette indépendance entre pH et qualité de l'ensilage ressort également de la comparaison entre les coefficients de protéolyse atteints dans les trois types d'ensilages pour un même degré d'acidité, ainsi que nous le démontrerons par ailleurs. L'acide ajouté agit, en premier lieu, par lui-même et non par l'acidité réelle qu'il détermine.

Ainsi, l'acidité potentielle du milieu n'est pas la plaque tournante de l'ensilage; l'acide ajouté intervient plus par son propre pouvoir bactériostatique que par l'acidité qu'il détermine.

(1) A. I. Virtanen, *Le Lait*, 14, 1934, p. 988.
(2) S. J. Watson et M. Nash, *J. Roy. Agr. Soc.*, 1954, p. 115.
(3) J. Archibald, *J. Agr. Res.*, 72, 1946, p. 277.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme des germinations de Pois privées de leurs cotylédons. Croissance en présence de différentes formes d'azote.* Note (*) de M[lle] **Gabrielle Goas**, présentée par M. Raoul Combes.

Contrairement aux racines excisées, les germinations de *Pisum sativum* L. var. Serpette Guilloteau, privées de leurs cotylédons, sont capables, en culture pure, d'utiliser l'azote des uréides pour l'élaboration de leurs constituants cellulaires.

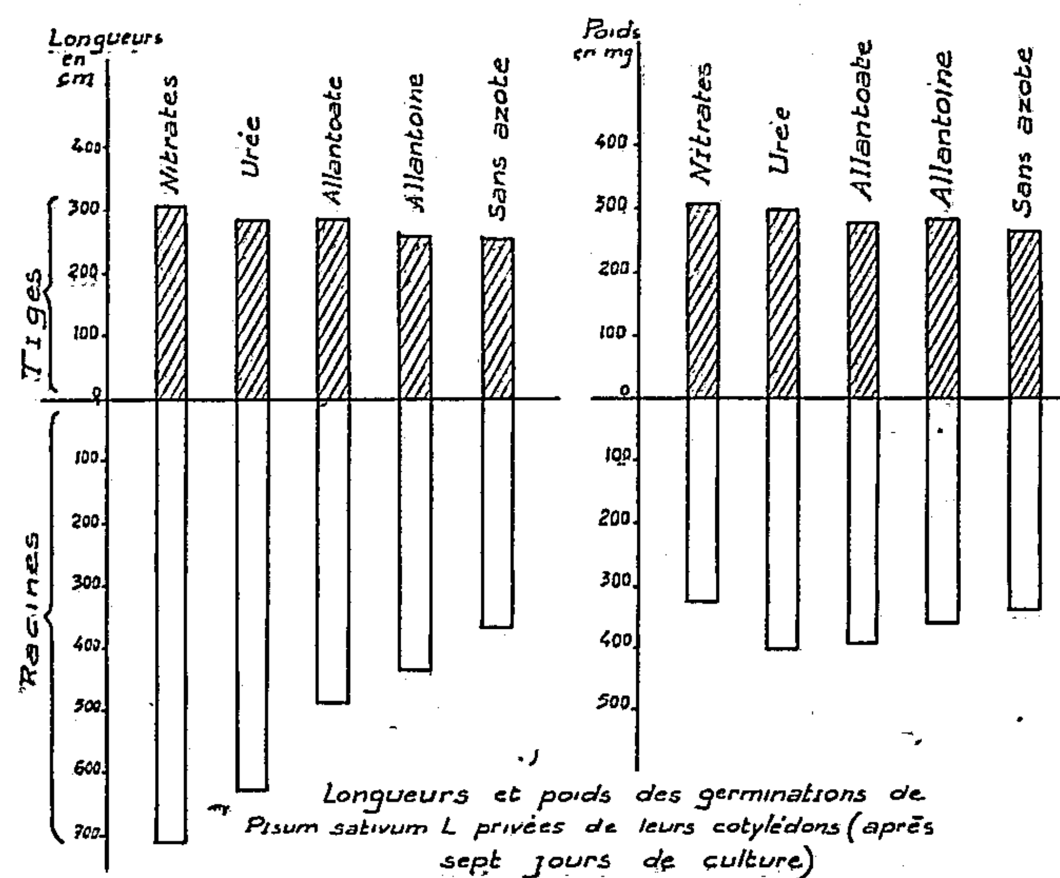
J'ai montré ([1]) que les racines excisées de Pois acceptent l'azote de l'urée pour leur croissance, mais qu'elles sont incapables, dans les conditions expérimentales retenues, d'utiliser celui des uréides glyoxyliques. Doit-on penser à l'absence de pénétration de ces composés lorsque les racines sont excisées, ou encore les uréides ne peuvent-ils être métabolisés qu'au niveau des tiges ? Je me propose d'envisager dans cette Note, le comportement, en culture pure, des germinations privées de leurs cotylédons.

J'ai utilisé les milieux choisis pour la culture des racines excisées : Milieu de Torrey ([2]), où les nitrates de potassium et de calcium sont remplacés par l'urée, l'allantoïne ou l'allantoate de potassium; les ions Ca^{++} et K^{+} sont introduits respectivement sous forme de sulfate et de chlorure. Deux cultures témoins ont été réalisées, l'une sur le milieu de Torrey classique, à base de nitrates, l'autre sur le milieu modifié dépourvu de source d'azote. Les cultures ont été effectuées sur milieu liquide, à l'obscurité, à 25°. On utilise des tubes de 18 cm/25 mm et des manchons en « pyrex » de 7 cm de haut d'un diamètre inférieur à 25 mm pour qu'ils puissent glisser facilement à l'intérieur des tubes. Chaque manchon est pourvu, à la partie supérieure, d'un capuchon de gaze à maille fine et la gaze, fortement tendue, est maintenue par une ligature au fil. Le niveau du liquide dans chaque tube devant coïncider avec la surface de la gaze, il est préférable de stériliser séparément les tubes munis de leurs manchons et les milieux nutritifs. Le transvasement des milieux dans les tubes se fait ultérieurement en chambre stérile, en ajustant, au niveau de la gaze, à l'aide d'une pipette stérile. Pour les ensemencements, seules sont retenues les germinations de 24 h où la radicule commence à percer le tégument. On sectionne aseptiquement les cotylédons et à l'aide d'une pince on introduit quatre germinations dans chaque tube en ayant soin que seule la radicule plonge dans le milieu nutritif.

Les résultats concernant la croissance sont résumés dans le tableau I et le graphique 1.

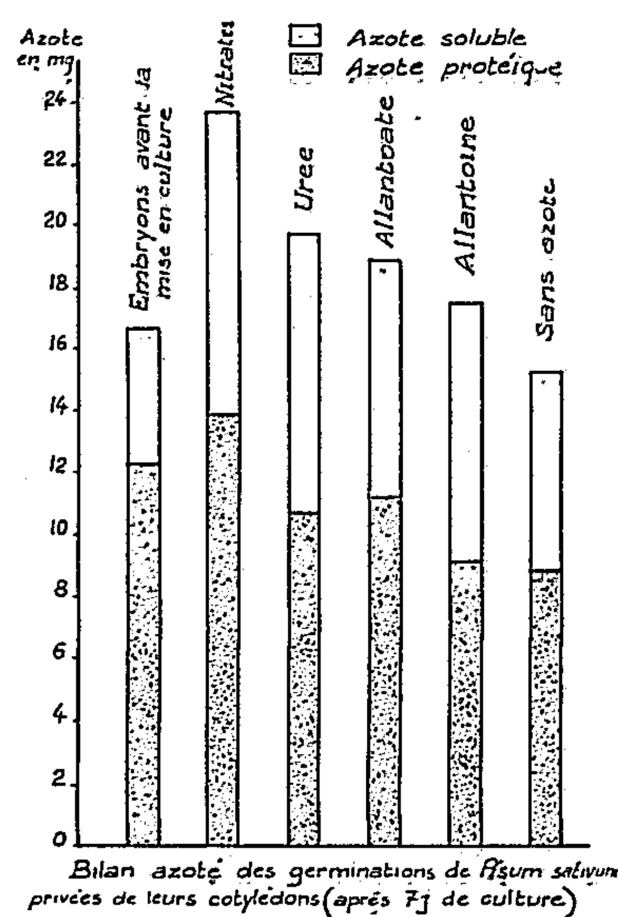
Croissance en longueur. — L'examen du graphique montre que c'est surtout la taille des racines qui varie avec la nature de la source azotée : les nitrates et l'urée conduisent à des élongations sensiblement identiques; avec les uréides, la croissance, moins marquée, reste néanmoins nette-

ment supérieure à celle observée sur milieu sans azote. Rappelons que la croissance en présence des uréides ou sur milieu sans azote était du même ordre dans le cas des racines excisées.



Graphique 1.

Croissance en fonction du poids sec. — Après 7 jours de culture, les différences de rendement sont assez faibles. Pour les tiges on observe un optimum sur nitrates et urée, alors que pour les racines les gains en matière



Graphique 2.

sèche sont plus importants en présence d'urée et d'allantoate. Certaines réserves sont à faire; en effet, sur le milieu témoin sans azote, les germinations n'ont pas perdu tout pouvoir de synthèse : leur augmentation en

poids est très notable. Elles renferment donc suffisamment d'azote pour assurer un certain développement. La durée de culture de 7 jours paraît insuffisante pour tirer des conclusions sûres. Aussi, ai-je procédé à d'autres séries de culture que j'ai récoltées après 14 jours. Les résultats confirment les données précédentes : sur milieu sans azote, le développement tend à s'arrêter; il se poursuit, par contre, sur tous les autres milieux et l'on note une accentuation des différences précédemment constatées.

TABLEAU I.

Germinations privées de leurs cotylédons.

	Avant la mise en culture.	Après 7 jours de culture sur les milieux.				
		NO_3^-.	Urée.	Allantoate.	Allantoïne.	Sans N.
Longueur (cm) :						
100 tiges	–	302,8	287,0	288	261,6	256,5
100 racines principales	–	713,3	663,8	489,7	435,0	361,0
Poids secs (mg) :						
100 tiges	86,1	306,7	299,0	279,8	285,2	264,4
100 systèmes radiculaires	130,0	325,3	401,5	392,6	359,1	336,7

Bilan azoté. — Le calcul du bilan azoté pour 100 germinations (graphique 2) fait apparaître :

— Pour la culture sur milieu dépourvu de composés azotés une perte en azote, de l'ordre de 8 %, par rapport aux germinations initiales. Ceci n'a rien de surprenant : pendant les premiers jours de culture, la racine excrète dans le milieu certaines formes d'azote (aminoacides, etc.).

— Pour tous les autres milieux, un gain en azote total. Il est de 55,9 % pour les germinations cultivées sur nitrates, 29,6 % avec l'urée, 24,3 % avec l'allantoate et seulement 14,4 % avec l'allantoïne.

Contrairement aux racines isolées, les germinations privées de leurs cotylédons sont donc capables d'utiliser l'azote des uréides pour leurs synthèses.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) G. GOAS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 585.

(2) J. G. TORREY, *Physiol. Plantarum*, 9, 1956, p. 370.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Utilisation du calcium des cystolithes chez la* Parietaria officinalis *L. carencée en ions* Ca^{++}. Note (*) de Mlle **Nicole Pireyre**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude comparée des diverses formes de calcium, sur la *Parietaria officinalis* L. cultivée sur un milieu normal puis carencé en Ca^{++}, permet de mettre en évidence l'utilisation des cystolithes comme source de calcium.

La plupart des auteurs ayant étudié les cystolithes ont émis à leur sujet des hypothèses diverses. Kohl, Stahl, Haberlandt et Freisleben les considèrent comme des réserves de calcium, Weddel comme des excrétats. Afin d'essayer de résoudre ce problème, nous avons recherché ce que deviennent les cystolithes si, au cours de la vie d'une plante, on supprime le calcium dans le milieu extérieur.

Pour ceci, des graines de *Parietaria officinalis* L. ont été ensemencées sur du papier filtre imbibé d'eau distillée et les germinations, de taille comparable, repiquées dans des bacs de matière plastique contenant de la silice, en grains, arrosée avec du milieu de Knop dilué de son volume d'eau. Avant chaque expérience, bacs et silice sont lavés à l'acide chlorhydrique et rincés abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer les ions calcium qui pourraient fausser les résultats. Vingt germinations ont ainsi été repiquées dans chaque bac et y sont demeurées pendant un temps, variable suivant les expériences, mais suffisant pour assurer une calcification très nette des cystolithes. A ce moment les plantes ont été séparées en trois lots :

— Un premier lot a été sacrifié afin de doser le contenu en calcium des plantes.

— Un second lot est resté sur la même silice arrosée de milieu de Knop dilué.

— Un troisième lot a été repiqué sur de la silice arrosée avec du milieu de Knop dépourvu de calcium, le nitrate de calcium étant remplacé par du nitrate de sodium afin de conserver la même concentration en ions NO_3^- dans le milieu.

Les deux derniers lots sont restés un mois sur leur milieu respectif avant d'être sacrifiés pour les recherches ultérieures. Notons que chaque lot comprend l'ensemble des plants d'un bac soit environ une vingtaine d'individus.

Dans tous les cas, les plants analysés sont pesés à l'état frais puis desséchés pendant 48 h dans une étuve à 90°. Les tissus secs, broyés au mortier, sont traités successivement :

1° Par une solution de nitrate de sodium 2N afin de recueillir le calcium soluble et lié aux protéines.

2° Par une solution à 10 % d'acide acétique. Cette opération a pour but de recueillir le calcium venant des cystolithes.

3° Par macération dans l'acide chlorhydrique N qui permet de recueillir le calcium des oxalates.

Les dosages de ces différentes formes de calcium sont faits par les méthodes complexométriques.

Au moment de la mise en carence calcique, les plantes avaient respectivement :

1 mois (feuilles toutes en voie de croissance);

1 mois et demi (feuilles en voie de croissance, mais dont les cystolithes sont plus calcifiés);

2 mois (feuilles inférieures adultes à cystolithes ayant atteint leur maximum de calcification).

Les expériences ne peuvent pas être poursuivies avec des plantes plus âgées, car à partir de trois mois les feuilles les plus inférieures commencent à tomber, ce qui fausserait les résultats.

Variations des principales formes de calcium

(en milligrammes pour 100 individus).

A titre d'indication, les valeurs des différentes formes de calcium pour les 2e lots sont, dans l'ordre du tableau :

Expérience I : 2 mois sur milieu de Knop : 37, 44, 6, 87.

Expérience II : 2 mois 1/2 sur milieu de Knop : 44, 77, 21, 142.

Expériences.		Calcium soluble et lié.	Calcium des carbonates.	Calcium des oxalates.	Calcium total.
I...	1er lot (1 mois sur milieu de Knop)	10	10	Indosable	20
	3e lot (1 mois sur milieu de Knop puis 1 mois sur milieu de Knop sans Ca^{++})	9	6	3	19
II...	1er lot (1 mois 1/2 sur milieu de Knop)	25	25	2	52
	3e lot (1 mois 1/2 sur milieu de Knop puis 1 mois sur milieu de Knop sans Ca^{++})	13	15	5	33
III...	1er lot (2 mois sur milieu de Knop)	35	36	9	80
	3e lot (2 mois sur milieu de Knop puis 1 mois sur milieu de Knop sans Ca^{++})	23	20	10	53

Les quantités de calcium trouvées ont été rapportées à 100 individus, ce qui nous a paru plus exact que de les rapporter au poids frais ou au poids sec du végétal. En effet, lorsque la *Parietaria officinalis* est transportée sur un milieu sans calcium, elle ne peut plus fixer cet ion mais continue à croître. Ainsi, même sans que le calcium soit réutilisé, la concentration, par unité de poids, des différentes formes de calcium peut diminuer.

Les résultats obtenus (*voir* tableau) montrent que le carbonate de calcium des cystolithes est réutilisé quel que soit l'âge de la plante et par conséquent son degré de calcification. La quantité de calcium repris paraît être les 3/5e du calcium total des cystolithes.

Par contre les oxalates continuent à se former même en l'absence de calcium dans le milieu, surtout lorsque les plantes sont jeunes. Il semblerait que c'est une nécessité pour elles de neutraliser leurs ions oxaliques.

On pourra remarquer que le calcium total des premiers lots ne se retrouve pas dans les troisièmes lots des expériences portant sur les plantes de 1 mois et demi et 2 mois. Cette diminution provient surtout du Ca^{++} soluble dans le nitrate de sodium. Probablement le procédé d'extraction de celui-ci ne permet pas de doser la partie du calcium qui serait fortement liée soit au protoplasme, soit aux membranes adultes. Et l'on est en droit de penser que le calcium des cystolithes contribue à la formation de ces composés, dans les plantes carencées en calcium. Une partie également peut être utilisée pour neutraliser l'ion oxalique au fur et à mesure de sa formation.

En conclusion, la *Parietaria officinalis* formant normalement des cystolithes dans ses cellules est capable, dans certaines conditions, d'utiliser ces corps comme source de calcium. Les oxalates, au contraire, dans le cadre de nos expériences, ne sont certainement pas réutilisés en qualité de réserves calciques.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) R. FREISLEBEN, *Flora*, 127, 1933, p. 1-45.
(2) G. HABERLANDT, *Physiol. Pflanzenanatomie*, Leipzig, 1904, p. 469.
(3) F. G. KOHL, *Kalksalze und Kielselsaüre in der Pflanze*, Marburg, 1889, p. 115.
(4) H. RABIGER, *Planta*, 40, n° 2, 1951, p. 121-144.
(5) E. STAHL, *Flora*, 113, 1920, p. 101.
(6) H. WEDDEL, *Ann. Sc. Nat.*, 4, n° 2, 1854, p. 267.

GÉNÉTIQUE VÉGÉTALE. — *La méiose pollinique chez des allotriploïdes expérimentaux de* Plantago coronopus *L.* Note (*) de M. **Robert Gorenflot**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les hybrides de *P. coronopus* ssp. *commutata* ($2n = 20$) × *P. coronopus* ssp. *eucoronopus* ($2n = 10$) ont une méiose très irrégulière. Ces faits apportent une preuve supplémentaire en faveur de la nature allopolyploïde des formes naturelles à $2n = 20$ et laissent supposer que *P. coronopus* comprendrait, en réalité, plusieurs espèces.

L'étude des différentes phases de la méiose nous a toujours montré, chez les formes tétraploïdes ($2n = 20$) d'Afrique du Nord, de Corse, de Grèce et d'Israël, la présence régulière de dix bivalents lors de la prophase I (stade diacinèse) et de la métaphase I. En revanche, aucun trivalent ni tétravalent n'a été observé. Ces faits confirmés par T. W. Böcher, K. Larsen et K. Rahn ([1]), militent en faveur de la nature allopolyploïde des individus à $2n = 20$.

Afin de tenter d'identifier les génomes différents constituant les garnitures chromosomiques des formes tétraploïdes, des croisements entre individus à $2n = 20$ d'une part et à $2n = 10$ d'autre part ont été réalisés. La méiose des cellules mères des grains de pollen des hybrides obtenus a fait l'objet d'observations nombreuses.

1. *Le matériel et les techniques d'étude.* — Issus de formes algériennes, les hybrides triploïdes ($2n = 15$) sont obtenus en croisant des individus tétraploïdes de *P. coronopus* ssp. *commutata* et des individus diploïdes de *P. coronopus* ssp. *eucoronopus* ([2]).

Après dilacération et écrasement des anthères, l'étude de la méiose des cellules mères de grains de pollen est faite au carmin acétique de Belling.

Il arrive que les cellules mères avortent précocement. Lorsqu'elles se divisent, c'est toujours d'une manière anormale.

2. *La première division n'est pas réductionnelle.* — La métaphase I est particulière car la plaque équatoriale est uniquement constituée de monovalents au nombre de quinze (*fig.* 1). L'absence de bivalents et de trivalents (asyndèse totale) montre que la garniture chromosomique triploïde des hybrides est formée de trois génomes différents, deux apportés par le parent tétraploïde, un par le parent diploïde.

La présence, lors de la télophase I, de deux lots de quinze chromosomes par cellule mère permet de penser qu'une séparation de chromatides a eu lieu à l'anaphase I.

Le déroulement de cette division est comparable à celui d'une mitose.

3. *La seconde division conserve parfois le nombre chromosomique réduit.* — A la métaphase II deux plaques équatoriales comprennent, l'une et l'autre, quinze chromosomes (*fig.* 2). Le clivage des chromosomes fournit quatre ensembles de quinze chromosomes à l'anaphase II (*fig.* 3).

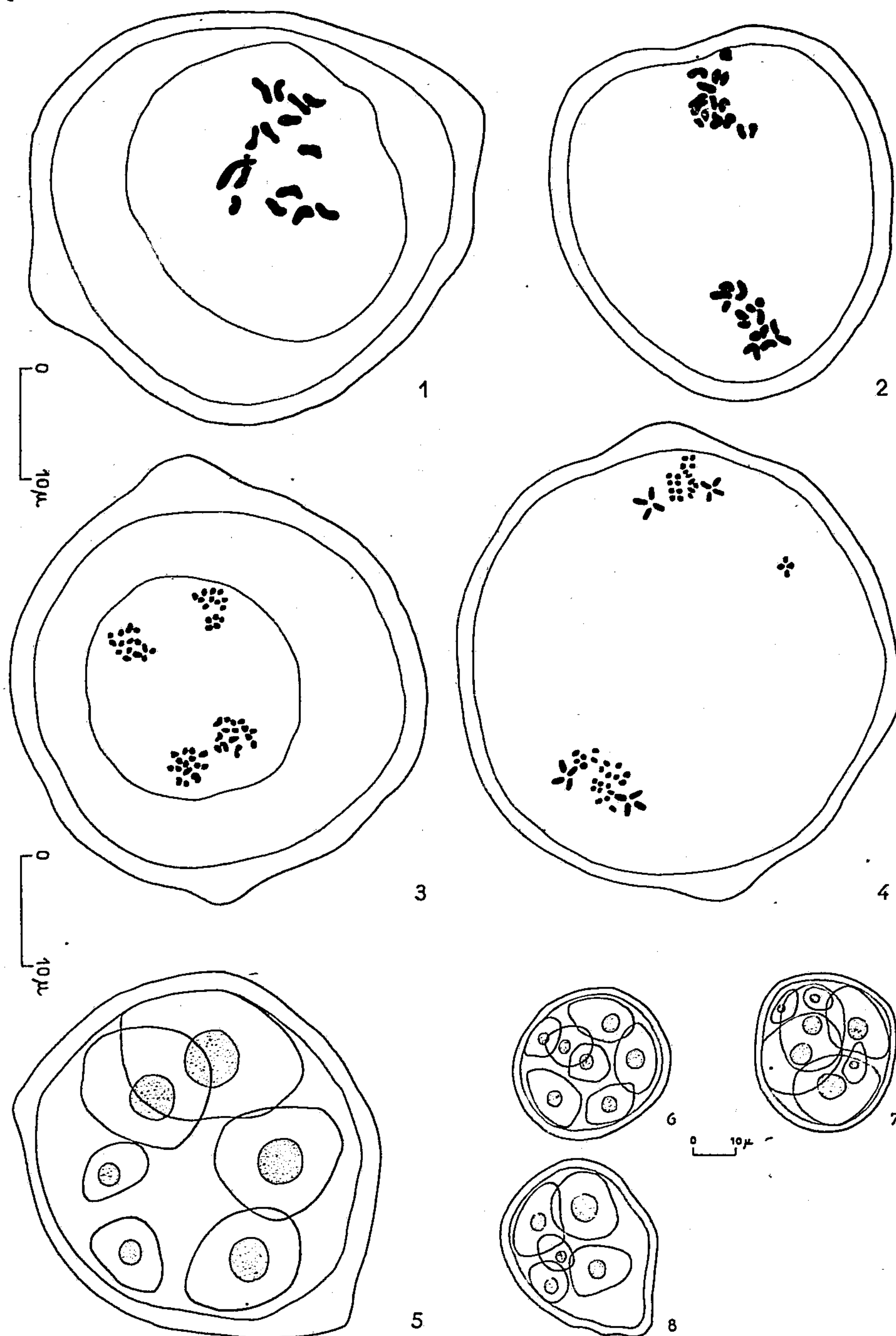


Fig. 1. — Métaphase I.

Fig. 2. — Métaphase II.

Fig. 3. — Anaphase II.

Fig. 4. — Disposition fréquente des chromatides conduisant à une anaphase II très irrégulière.

Fig. 5, 6, 7 et 8. — Microspores anormales. (La paroi des microspores n'a pas été représentée afin de faciliter la lecture de ces croquis.)

Les figures 1, 2, 3, 4, 5 d'une part, les figures 6, 7, 8, d'autre part, sont à la même échelle.

Les individus ayant permis ces observations possèdent toujours des tétrades et des grains de pollen d'apparence normale, le doublement du stock chromosomique n'affectant pas sensiblement la forme ni la taille de ces éléments.

4. *La seconde division est souvent réductionnelle.* — Le plus souvent, la métaphase et l'anaphase II sont anarchiques (*fig.* 4). De nombreux cas ont été étudiés, les uns conduisant à la formation de quatre microspores, les autres à celle de microspores plus nombreuses (de cinq à neuf par cellule mère).

Il arrive que les chromosomes métaphasiques ne soient pas clivés. Les quinze chromosomes de chacune des deux plaques équatoriales se répartissent alors d'une manière quelconque à l'anaphase. C'est ainsi que nous avons pu observer à la fin de celle-ci des groupes comportant moins de quinze chromosomes, ayant deux à deux le même nombre de chromosomes ou pas.

Dans le cas d'un partage de soixante chromatides, celui-ci se fait, le plus souvent, irrégulièrement : 15, 15, 13, 13, 2,2; 15, 15, 11, 11, 4, 4, etc. Les spores ainsi formées sont de tailles différentes (*fig.* 5, 6, 7 et 8) et le micropollen abondant.

5. *Conclusions.* — Les faits relatés apportent une preuve supplémentaire en faveur de la nature allotétraploïde des formes naturelles à $2n = 20$ puisque, chez les hybrides triploïdes, les plaques équatoriales sont constituées, uniquement, de monovalents à la métaphase I. En outre, ils laissent supposer que les deux génomes impliqués dans la garniture chromosomique des individus de la sous-espèce *commutata* utilisés comme parents des hybrides étudiés sont très différents. Dans ce cas, *P. coronopus* serait constitué de plusieurs espèces. La sous-espèce *commutata* dériverait alors de la fertilisation, par doublement du stock chromosomique, d'un hybride entre deux de ces espèces.

Quant au génome des parents diploïdes, il n'est pas représenté chez les parents tétraploïdes même lorsque les individus à $2n = 10$ et ceux à $2n = 20$ ayant servi dans nos expériences ont été prélevés dans des stations voisines.

Dans le cas présent, trois génomes différents ont été mélangés à la faveur de l'hybridation. C'est pourquoi la méiose, encore beaucoup plus irrégulière que chez les autotriploïdes rappelle celle des hybrides interspécifiques ou même celle des hybrides intergénériques. Cette irrégularité a pour conséquence une stérilité totale des individus triploïdes.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) *Hereditas*, 41, 1955, p. 423-453.

(2) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1560.

(*Laboratoire de Biologie végétale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

GÉNÉTIQUE. — *Sur les facteurs cytoplasmiques associés au couple de gènes S — s chez le* Podospora anserina. Note (*) de M. **Georges Rizet** et Mlle **Janine Schecroun**, présentée par M. Roger Heim.

Le phénomène de barrage entre souches s et S correspond, à l'échelle cellulaire, à une réaction d'incompatibilité provoquée par la rencontre de deux facteurs cytoplasmiques, l'un *s*, l'autre *S*. La comparaison de ces facteurs conduit à envisager l'hérédité cytoplasmique du caractère s comme la conséquence du mode de fonctionnement du gène *s*.

On sait qu'aux deux allèles *S* et *s* du *P. anserina* correspondent trois types de souches : S, s et s^S. Les souches s et s^S, qui portent toutes deux le gène *s*, diffèrent par leur phénotype : dans une confrontation s/S, il se forme un barrage; il ne s'en forme pas dans une confrontation s^S/S. Cette différence, qui est maintenue par hérédité cellulaire, est de nature cytoplasmique ([1]) et certains faits suggèrent que le déterminant du phénotype s est particulaire ([2]), ([3]). La réversion de l'état s^S à l'état s résulterait de la multiplication, dans le mycelium s^S, de « particules » apparues, soit spontanément, soit à la suite d'anastomoses avec une souche s (*loc. cit.*). L'apparition régulière du phénotype s^S dans la descendance de l'hétérozygote $\frac{S}{s}$ ([1]) résulterait de l'élimination de ces « particules » sous l'action du gène *S* qui inhiberait leur multiplication ([3]).

Quelques faits nouveaux permettent de préciser les relations entre le facteur cytoplasmique *s* et l'activité des gènes *S* et *s*.

1. *Le barrage entre souches* S *et* s *correspond, à l'échelle cellulaire, à une incompatibilité cytoplasmique.* Lorsqu'un hyphe S s'anastomose avec un hyphe s, peu après le contact cytoplasmique, les articles qui ont fusionné sont le siège d'une réaction caractéristique. Il y apparaît des granulations agitées de mouvements intenses. Les vacuoles s'agrandissent et les cloisons limitrophes s'obturent ainsi que le point d'anastomose. Puis ces articles se désorganisent et leur contenu se rétracte : ils sont morts. Les articles contigüs ne tardent pas à régénérer, mais, si les hyphes régénérés s'anastomosent à nouveau, le même processus recommence. Un phénomène identique a été décrit chez le *Neurospora* ([4]).

C'est donc cette incompatibilité qui détermine l'essentiel du « barrage ». Le contact s^S/S étant normal, c'est donc un facteur cytoplasmique (le facteur en jeu dans le système s ⇌ s^S) qui est responsable de l'incompatibilité avec S.

2. Parallèlement, *il existe un facteur cytoplasmique S responsable de l'incompatibilité avec* s. Si, par micromanipulation, on amène un hyphe s^S à s'anastomoser en un point avec un hyphe S (dans des conditions telles qu'aucun noyau *S* ne migre dans l'hyphe s^S) ([5]), celui-ci présente une réaction de barrage avec un hyphe s qu'on peut anastomoser 1 h ou 2 après,

en un autre point de son tracé. Si les anastomoses s^S — S et s^S — s ont lieu en même temps, la réaction peut même se produire dans l'hyphe s^S, à un niveau quelconque entre les deux anastomoses. Les souches S contiennent donc un facteur cytoplasmique susceptible d'envahir un hyphe s^S et de l'amener à réagir comme un hyphe S.

Les deux facteurs *S* et *s* interviennent donc de manière symétrique dans la réaction d'incompatibilité et chacun peut conférer le phénotype correspondant à un hyphe s^S.

3. Malgré cette similitude d'action, *les facteurs S et s présentent des différences importantes*. Le facteur *S* ne se « multiplie » pas dans un hyphe s^S. Ceci ressort des deux observations suivantes : 1° Si l'on isole, après « infection » par le facteur *S* un filament s^S, dès qu'il repousse un peu, il perd le phénotype S; 2° On connaît un gène létal qui, porté par le noyau *S*, provoque l'élimination progressive de celui-ci dans une souche hétérocaryotique (S + s^S) : le phénotype d'une telle souche, initialement S, devient s^S au fur et à mesure que les noyaux *S* disparaissent.

Certaines souches S, dites NR, n'ont pas d'autre action sur les souches s^S. Mais d'autres souches S, dites R, peuvent en outre provoquer la réversion d'une souche s^S en s. Cette action diffère de celle qu'exerce une souche s ([1]), ([2]) par deux aspects : elle ne se produit qu'après un contact cytoplasmique prolongé (8 jours) et sa probabilité n'est notable qu'à l'échelle de toute une culture. Dans la descendance des croisements S-R × S-NR, S-R × s, S-NR × s, les couples de caractères *R/NR*, *S-R/s* et *S-NR/s* segrégent comme des allèles et leur fréquence de post-réduction est la même. Bien que le nombre des tétrades étudiées (300 environ) soit encore faible, on peut admettre que *S-R* et *S-NR* sont deux allèles de *s* et correspondent à deux types de facteurs cytoplasmiques, identiques pour la réaction d'incompatibilité, mais différents dans leur action sur les souches s^S.

Discussion. — *La mise en évidence d'un facteur cytoplasmique S et sa comparaison avec le facteur cytoplasmique s permettent de reconsidérer le problème des rapports entre facteur cytoplasmique et gène.* Le facteur *S* accompagne toujours le gène *S*, même si ce gène est transmis par une microconidie; le facteur *s*, au contraire, accompagne (souches s) ou n'accompagne pas (souches s^S) le gène *s*; dans les croisements S × s ou s^S × s, il n'est pas transmis par les microconidies s (*loc. cit.*). Les facteurs *s* et *S* peuvent migrer dans un filament s^S, mais si le premier s'y multiplie, il n'en est pas de même du second; si l'on tient également compte des réversions $s^S \rightarrow$ s provoquées par les souches S-R, on peut dire que dans une souche portant le gène *s*, c'est toujours le facteur *s* qui se multiplie.

En donnant aux termes un sens très large, on peut considérer que le facteur *S* est « constitutif » alors que le facteur *s* est « adaptatif », l'inducteur pouvant être le facteur *s* lui-même (cas des anastomoses s—s^S), le

facteur produit par les souches S-R (cas des anastomoses S-R — s^S) ou un facteur inconnu (réversion spontanée $s^S \to s$). Dans ce langage, le gène *S* agit comme « represseur » du facteur *s* dans l'hétérozygote $\frac{S}{s}$.

Parmi les inducteurs capables d'initier la production du facteur *s*, ce facteur lui-même est le seul toujours efficace. Comme, d'autre part, les facteurs *S* et *s* ne peuvent se maintenir en l'absence du gène correspondant, on peut penser qu'il y a une relation étroite entre gène et facteur cytoplasmique et peut-être même considérer que le facteur est le produit de l'activité du gène. S'il en est ainsi, on doit admettre que le gène *s* n'est régulièrement actif qu'en présence de son propre produit. D'autre part, « l'infection » d'un mycelium s^S par un mycélium s ne correspond pas nécessairement à la multiplication des particules *s* introduites au point de contact, mais peut s'expliquer par une activation contagieuse des gènes *s*. On pourrait donc admettre que le gène *s* est actif dans les souches s et inactif dans les souches s^S.

La transformation régulière du caractère *s* en s^S sous l'action de *S* dans l'hétérozygote $\frac{S}{s}$ (¹) rappelle beaucoup la transformation régulière, chez le Maïs, du gène *R* en *R'* sous l'action de R^{st} dans l'hétérozygote $\frac{R}{R^{st}}$ (⁶). N'ayant observé aucun phénomène d'hérédité cytoplasmique, Brink a formulé, pour rendre compte des faits, l'hypothèse de la « paramutation » (⁷). Chez le *Podospora*, où des phénomènes d'hérédité cytoplasmique sont indéniables, nous pouvons rendre compte de tous les faits en considérant que le gène *s* peut être actif ou inactif. Ces deux conceptions sont-elles différentes ?

Quoi qu'il en soit, les faits que nous venons de rapporter permettent d'envisager l'hérédité cytoplasmique d'un caractère (le caractère *s*) comme la conséquence du mode de fonctionnement d'un gène (le gène *s*) dont l'activité ne se maintient qu'en présence du facteur cytoplasmique correspondant.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(¹) G. RIZET, *Rev. Cytol. et Biol. Vég.*, 13, 1952, p. 51.
(²) J. SCHECROUN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1268.
(³) J. SCHECROUN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1394.
(⁴) L. GARNJOBST et F. WILSON, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 42, 1956, p. 613.
(⁵) D. MARCOU et J. SCHECROUN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 280.
(⁶) R. A. BRINK, *Genetics*, 41, 1956, p. 872.
(⁷) R. A. BRINK, *Cold Spring Harbour Symposia Quant. Biol.*, 23, 1958, p. 379.

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Isolement d'un flavonoside identifié au myricitrin à partir des feuilles de* Dorycnium suffruticosum, *Vill. et* D. herbaceum, *Vill.* (*Papilionacées*). Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **Ali Stambouli**, présentée par M. René Fabre.

Des feuilles de *Dorycnium sffruticosum*, Vill., et *D. herbaceum*, Vill., a été isolé un hétéroside flavonique en $C_{21}H_{20}O_{12}.2\,H_2O$ qui par hydrolyse acide fournit du rhamnose et une génine en $C_{15}H_{10}O_8.H_2O$. Cet hétéroside cristallisé ainsi que sa génine ont été respectivement identifiés au myricitrin et au myricétol.

Continuant nos recherches sur les dérivés flavoniques des Légumineuses ([5]), nous nous sommes adressé aux représentants du genre *Dorycnium* L. (*D. suffruticosum*, Vill., *D. Herbaceum*, Vill., *D. rectum*, Ser.) chez lesquelles des flavonoïdes ont pu être mis en évidence soit par chromatographie sur papier, soit à l'aide de la réaction de la cyanidine, chez les feuilles.

Dans cette présente Note, nous livrons les résultats de nos travaux sur le *D. suffruticosum*, Vill., et *D. herbaceum*, Vill., qui nous ont permis d'extraire un seul et même hétéroside. Les échantillons étudiés provenaient du jardin du Muséum d'Histoire naturelle de Paris.

L'extraction a été effectuée à partir des feuilles; la méthode utilisée est identique pour les deux espèces : les feuilles fraîches sont stabilisées par traitement au méthanol ou à l'éthanol bouillant (10 fois le poids de la plante) sous réfrigérant à reflux pendant 45 mn. Après filtration de la liqueur, les feuilles sont séchées puis broyées. La poudre est de nouveau épuisée par le même alcool de stabilisation pendant le même temps. Les colatures sont concentrées sous pression réduite jusqu'à élimination totale de l'alcool; on reprend le résidu par un faible volume d'eau distillée bouillante (500 ml pour 1 kg de plante fraîche) on filtre à chaud et dégraisse par l'éther éthylique. Le filtrat est ensuite placé dans un réfrigérateur pendant quelques jours. Il se forme un précipité jaune beige, cristallisé en fines aiguilles groupées en oursins, qui est recueilli sur filtre en verre fritté et séché sous vide phosphorique (Rdt 0,63 %). Ce produit donne une coloration rouge violacé intense avec des copeaux de magnésium en milieu chlorhydrique (réaction de la cyanidine). La purification a été effectuée par recristallisation successive dans l'éthanol à 30° et dans l'eau bouillante; le produit obtenu est gris jaunâtre, son point de fusion instantané est de 210° (bloc Maquenne).

Cette substance est insoluble dans le benzène, le chloroforme, peu soluble dans l'éther, l'éther acétique, l'éthanol, l'acétone et l'eau. A 110° C, sous une pression de 20 mm Hg, la perte en eau est de 1,40 %.

Le spectre ultraviolet (effectué sur une solution alcoolique à 5.10^{-5} à

l'aide d'un spectrophotomètre (Unicam S. P. 500) présente deux maximums à 2 700 et 3 700 Å; il existe aussi deux minimums à 2 450 et 2 950 Å.

Le spectre infrarouge (émulsion dans le nujol examinée à l'appareil de Baird) montre des bandes d'absorption pour 3,10, 6,2, 7,8, 10,3, 11,7, 12,0 et 13,5 μ.

En chromatographie ascendante sur papier Arches 301 avec le mélange de Partridge (butanol acétique) à 18° ± 1°, le R_f est de 0,55, il est de 0,35 avec le mélange alcool isoamylique, hexane, acide acétique, eau : 3/1/3/3 en volume.

Cette substance donne nettement les réactions colorées des flavonosides : coloration rouge violet foncé avec l'acide chlorhydrique et le magnésium; fluorescence jaune vif avec le trichlorure d'aluminium et ocre avec le pentachlorure d'antimoine, teinte jaune avec la potasse alcoolique et le pentachlorure d'antimoine, gris vert avec le perchlorure de fer.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants : $C_{21}H_{20}O_{12}$, 2 H_2O, calculé %, C 50,44; H 4,84; trouvé %, C 51,2-51,33; H 4,60-4,61.

Par hydrolyse acide (acide sulfurique normal au bain-marie bouillant pendant 45 mn) on obtient 58,31 % de génine cristallisée insoluble. Dans la partie aqueuse, après neutralisation par le carbonate de baryum, a pu être caractérisé par la chromatographie descendante, sur papier Arches 302, le rhamnose. Après recristallisation dans l'éthanol à 60°, la génine se présente sous forme de longues aiguilles jaune vert, d'aspect cotonneux F 257° C (bloc Maquenne). La perte en poids à 140° C sous 20 mm Hg est de 4,03 %.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants : $C_{15}H_{10}O_8$, H_2O calculé %, C 53,62; H 3,61; trouvé %, C 53,61-53,63; H 3,74-3,71.

Le produit est insoluble dans l'eau, le chloroforme; légèrement soluble dans l'éther, soluble dans l'éthanol à 96° en donnant à la solution une teinte jaune passant au rouge. La lessive de soude donne avec une parcelle du produit une coloration violette fugace, l'ammoniaque donne dans les mêmes conditions une coloration bleue, l'acide sulfurique une teinte jaune vif et le perchlorure de fer une teinte vert orangé virant au brun.

Le spectre ultraviolet effectué sur une solution à 5.10^{-5} à l'aide d'un spectrophotomètre (Unicam S. P. 500) montre deux maximums à 2 650 et 3 850 Å ainsi que deux autres moins accentués à 3 300 et 5 200 Å. Il existe aussi quatre minimums à 2 450, 2 900, 3 400 et 4 900 Å.

Le spectre infrarouge (émulsion dans le nujol examinée à l'appareil de Baird) montre des bandes d'absorption pour 3,10, 6,3, 8,1, 9,7, 10,0, 11,7, 12,1, 12,7 et 13 μ.

En chromatographie ascendante, sur papier Arches 301, à 18° ± 1° le R_f est de 0,35 avec le mélange de Partridge.

D'après ces résultats, l'hétéroside a été identifié au myricitrin, ou 3-rhamno-5.7.3'.4'.5'-pentahydroxyflavonol; et sa génine au myricétol (3).

D'autre part, une étude physicochimique de la substance et de sa génine faite parallèlement à des témoins pris dans la collection du laboratoire nous confirma dans notre hypothèse.

A notre connaissance le myricitrin déjà isolé : des Amentifères (Bétulacées, Corylacées, Myricacées) (2), des Légumineuses Césalpiniées (1) et des Saxifragacées (4) n'avait pas encore été signalé chez les Légumineuses Papilionacées.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) A. M. COLLOT et C. CHARAUX, *Bull. Soc. chim. biol.*, 21, 1939, p. 455.

(2) R. HANSEL et L. HORHAMMER, *Arch. Pharm.*, 1954, p. 117-126.

(3) S. HATTORI et K. HAYASHI, *Acta Phytochimica*, 5-6, 1931, p. 213-218.

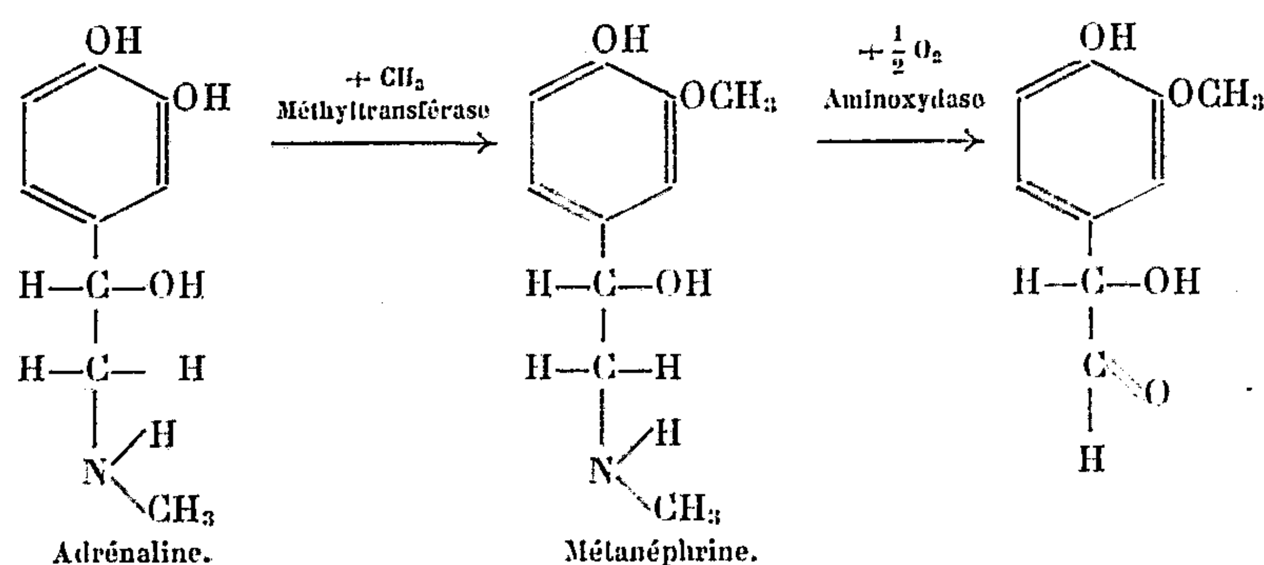
(4) K. OUCHI, *Chem. Abst.*, 48, 1954, p. 13 841.

(5) R. PARIS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 443; 247, 1958, p. 236.

(*Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Matière Médicale.*)

PHYSIOLOGIE. — *Rôle physiologique de la métanéphrine et de la normétanéphrine.* Note (*) de M. **Zénon Marcel Bacq**, présentée par M. Robert Courrier.

L'adrénaline et la noradrénaline sont inactivées chez l'Homme et les Mammifères par une méthyltransférase ([1]), et non comme certains auteurs l'ont prétendu longtemps par l'aminoxydase ([2]). Cette enzyme n'intervient



Adrénaline. Métanéphrine.

qu'en second lieu pour désaminer la métanéphrine et la normétanéphrine. Les polyphénols possédant au moins deux·OH contigus sont, *in vivo*, de remarquables sensibilisants à l'adrénaline et à l'excitation des nerfs adrénergiques ([3]) parce qu'ils inhibent la méthyltransférase ([4]). L'importance de la méthyltransférase est donc solidement établie. Cela ne signifie pas que la métanéphrine (ou la normétanéphrine) ne jouent aucun rôle; les expériences suivantes démontrent qu'il ne doit pas être négligé.

a. La *dl*-métanéphrine (HCl) à la dose d'environ 0,5 mg/kg chez le Chat anesthésié au « dial » a très peu ou pas d'effet sur la membrane nictitante ou la pression artérielle. L'effet sur la membrane augmente si l'on répète les injections, autrement dit la métanéphrine sensibilise à son action propre. Une dose de 1 mg/kg provoque une augmentation lente et prolongée du tonus de la membrane, ainsi qu'une faible élévation de la pression artérielle.

b. La métanéphrine sensibilise remarquablement la membrane à l'excitation du sympathique cervical (*fig.* 1) ainsi qu'à l'adrénaline et à la noradrénaline injectées dans la veine, même lorsque son action contracturante propre s'est dissipée. L'effet sensibilisant de la métanéphrine disparaît lentement; tout se passe comme si cette molécule était, *in vivo*, désaminée lentement par l'aminoxydase parce qu'elle n'est pas un bon substrat ou qu'elle est combinée à certains récepteurs et ainsi protégée contre l'aminoxydase.

c. L'action propre de la *dl*-normétanéphrine (HCl) est plus faible (à peu près 5 fois) que celle de la métanéphrine. La normétanéphrine sensibilise également mais de façon moins marquée à l'adrénaline et à la noradrénaline.

Ces faits expliquent pourquoi, ainsi que nous l'avons signalé dès 1936 ([3]),

l'injection d'une grosse dose d'adrénaline ou la stimulation répétée des nerfs adrénergiques à fréquence élevée, augmentent la réponse à des stimulus isolés ou à de petites doses d'adrénaline, lorsque les effets propres se sont dissipés. La métanéphrine et la normétanéphrine jouent donc un rôle physiologique de régulateurs de la sensibilité tissulaire aux médiateurs dans le domaine adrénergique. Le mécanisme biochimique de cette sensibilisation est vraisemblablement aussi une inhibition de la méthyltransférase par accumulation d'un produit de réaction et non pas, comme avec le catéchol, par compétition de substrat.

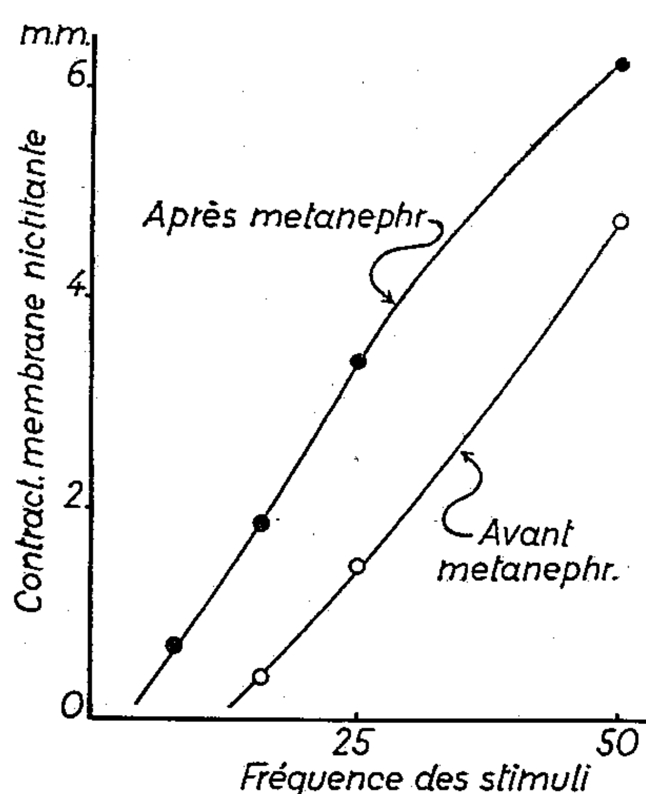


Fig. 1. — Chat anesthésié au « dial » : Contraction de la membrane nictitante (enregistrement isotonique) en réponse à la stimulation électrique (stimulus supramaximaux) du bout périphérique du sympathique cervical, à fréquence variable.

Métanéphrine, 0,7 mg/kg injectés par voie intraveineuse.

Certains inhibiteurs de l'aminoxydase (comme l'éphédrine par exemple) pourraient augmenter les réactions à l'adrénaline en ralentissant le catabolisme de la métanéphrine et de la normétanéphrine, en augmentant la durée de vie de ces substances dont nous venons de démontrer l'effet de sensibilisation pour l'adrénaline et l'excitation des nerfs adrénergiques. Cette idée expliquerait pourquoi on a observé dans certaines expériences de faibles augmentations d'effet de l'adrénaline par les inhibiteurs de l'aminoxydase (Iproniazide par exemple).

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) J. Axelrod et R. Tomchick, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 702.
(2) Z. M. Bacq, *Pharmac. Rev.*, 1, 1949, p. 1.
(3) Z. M. Bacq, *Arch. Internat. Physiol.*, 42, 1936, p. 340.
(4) Z. M. Bacq, L. Gosselin, A. Dresse et J. Renson, *Science*, 130, 1959, p. 453.

(*Laboratoire de Pathologie générale, Université de Liège.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude d'un phénomène d'appétit provisionnel.* Note de M. **Jacques Le Magnen**, présentée par M. Robert Courrier.

Il est généralement admis que « l'état de faim », corrélatif du déficit nutritionnel créé par un jeûne de faible durée, détermine à court terme chez l'animal l'acceptation spontanée et l'ingestion des aliments qui lui sont offerts. On admet également que l'interaction des mécanismes responsables des états de faim et de satiété détermine la valeur quantitative de l'ingestion dans un repas ou une suite de repas. On sait aujourd'hui, notamment à la suite des travaux de J. Mayer et de B. Anand, que les événements métaboliques représentés par les états de disponibilité en glucose, sont les stimulus internes de faim et de satiété et qu'ils agissent sur deux centres hypothalamiques spécifiques.

Cependant nous avons pu montrer qu'en ce qui concerne la satiété, spécifique de chaque aliment, le stimulus métabolique n'intervient pas directement dans la commande de la prise orale et, par conséquent, dans le déterminisme des quantités consommées. D'autres facteurs liés à la « palatabilité » de l'aliment et à son action au niveau gastrique interviennent dans cette commande immédiate. Dans l'établissement par apprentissages des appétits différentiels le mécanisme métabolique de satiété n'agit qu'à long terme à titre de stimulus « renforçant » des réponses orales. Ces réponses, ainsi établies et constamment adaptées, constituent une « anticipation » des besoins organiques et des effets nutritionnels de l'aliment.

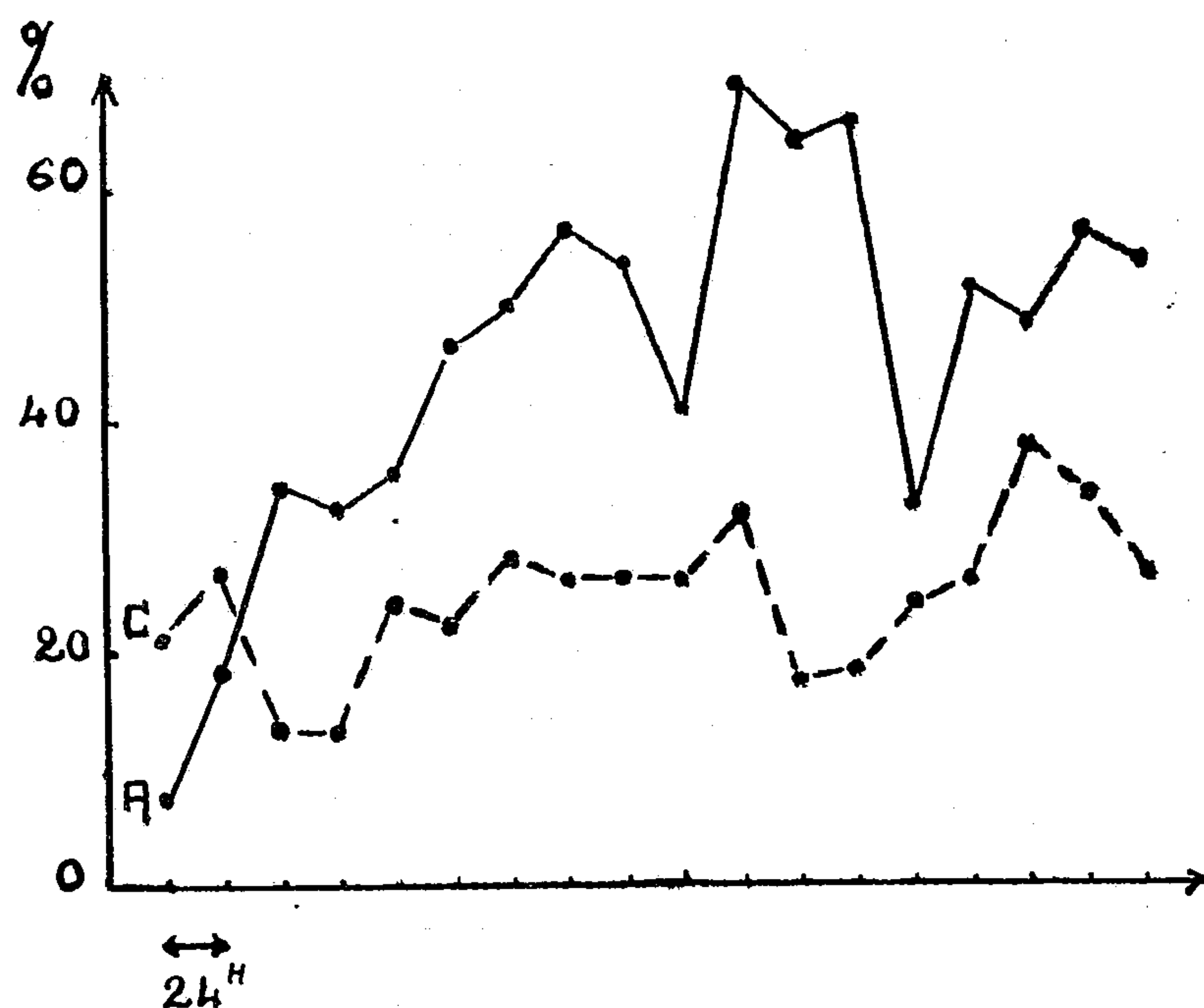
Au cours de ces travaux il nous était apparu qu'une réaction acquise du même ordre pouvait dans certaines conditions se substituer également au mécanisme de base de l'état de faim et réaliser une commande anticipatrice de la prise alimentaire. Après diverses approches expérimentales nous avons apporté la plus simple démonstration de ce phénomène par l'expérience suivante.

Expérience. — Dans des conditions techniques qui seront décrites ailleurs, 24 rats mâles adultes, en cages individuelles, reçoivent leur aliment d'entretien en trois repas par jour de 1 h chacun à 4 h, 12 h, 20 h. Après 18 jours de cette alimentation périodique à intervalles égaux et constants (7 h) l'un des trois repas quotidiens est subitement supprimé. Une lacune de 15 h est ainsi établie entre les deux repas qui subsistent. Afin d'éliminer l'effet du rythme nycthéméral de consommation le repas omis est différent dans trois lots de huit animaux. On suit alors durant 18 jours l'évolution, par rapport au contrôle, de la consommation dans les deux repas maintenus : l'un « avant lacune » effectué après un jeûne inchangé de 7 h, mais désormais « avant » une période de 15 h sans

aliments; l'autre « après lacune » intervenant « après » ce jeûne de 15 h se substituant à celui de 7 h dans les conditions du contrôle.

Résultats. — Les consommations moyennes des dix derniers jours dans les trois repas qui seront ultérieurement : A, avant lacune; B, supprimés; C, après lacune; sont retenues comme bases de contrôle. Elles sont respectivement de : 6,40 g ± 0,38; 7,57 g ± 0,27; 7,54 g ± 0,29.

Le jeûne de 15 h avant le repas C, augmentant l'état de déficit et de faim au moment de la présentation des aliments, a pour effet attendu et immédiat d'élever la quantité consommée (*figure*).



Mais, après quelques jours, on constate que le repas A, d'abord inchangé, augmente rapidement tandis que parallèlement le repas suivant diminue. Après une douzaine de jours ce repas A, précédant régulièrement les quinze heures sans aliments, a trois fois plus augmenté que le repas C effectué régulièrement après cette même lacune. A ce moment le report maximal de la consommation du repas supprimé (5,6 g) s'opère pour les trois quarts sur le repas antérieur et pour un quart seulement sur le repas postérieur au déficit.

Une autre expression des résultats est donnée dans le tableau suivant :

Repas.	Lots.	Contrôle.	Avant lacune.	Lots.	Contrôle.	Après lacune.
12 h.........	1	4,07	8,1 + 104,7 %	2	6,4	9,3 + 46,2 %
20 h.........	2	6,7	10,5 + 56,6 %	3	7,1	9,6 + 35 %
4 h.........	3	8,4	10,5 + 25,8 %	1	9,1	9,8 + 8,6 %

On voit que chacun des repas du contrôle augmente en moyenne durant les dix derniers jours de la seconde période beaucoup plus lorsqu'il est

placé « avant lacune » dans un lot que lorsqu'il est donné « après lacune » dans un autre lot (dans les trois cas : $p < 0,01$).

Discussion. — Ces données mettent en évidence que dans des conditions d'alimentation par repas à horaire fixe, l'état de déficit et la sensation correspondante d'alarme au moment de la présentation des aliments n'interviennent plus directement dans la commande quantitative de l'ingestion au cours du repas. L'animal (comme le fait probablement l'homme dans les mêmes conditions) mange et effectue sa régulation quantitative « avant d'avoir faim ». Il anticipe sur son besoin calorique. Dans cet appétit appris la commande à court terme de la prise alimentaire, y compris son initiation, s'effectue sur la seule base des stimulations issues de l'aliment au niveau oral et probablement stomacal. Dans l'acquisition et le maintien de cette réponse, l'évolution de l'état de déficit, l'activité du stimulus métabolique et du centre diencéphalique de la faim semblent intervenir, comme dans le cas de la satiété immédiate, non comme facteurs déclenchant, mais comme agents de réglage à long terme des réponses orales. Ces faits mettent en valeur une fois de plus la distinction fondamentale à observer entre les mécanismes de base de la faim et de la satiété et ceux des appétits (relevant, semble-t-il, de l'activité de centres rhinencéphaliques) par l'intermédiaire desquels s'effectuent les régulations de la prise alimentaire. Les mêmes faits démontrent, d'autre part, l'inexactitude d'une détermination objective de l'état de faim et de son intensité basée, soit sur les quantités consommées, soit sur les durées de jeûne précédant le repas.

PHYSIOLOGIE. — *Action de la chlorpromazine sur la diffusion intradermique du bleu trypan.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Liliane Catinot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En actions générale et locale, la chlorpromazine entraîne un ralentissement de la diffusion intradermique du bleu trypan. Cette action peut être rapprochée de l'effet exercé par les barbituriques.

Des expériences, d'ordres différents, ont montré, d'une part, que la chlorpromazine peut agir aussi bien localement que sur les centres nerveux et que, d'autre part, chacune de ces actions peut être reproduite avec les barbituriques. *In vitro*, la chlorpromazine inhibe la phosphorylation oxydative des substrats DPN présents dans les homogénats du cerveau ([1]), par un effet comparable à celui des barbituriques ([2]). D'autre part, au niveau des centres nerveux, l'action de la chlorpromazine a été mise en évidence par ses effets sur la thermogénèse : inactive sur la régulation thermique contre le froid, elle possède un pouvoir antithermique très net vis-à-vis de la fièvre artificielle provoquée par les vaccins ([3]). Cette action semble résulter d'un effet direct sur le mécanisme central responsable de l'élévation de la température. Or, là encore, les barbituriques entraînent un effet analogue, ce qui permet un rapprochement entre ces substances ([3]).

Il semble qu'il soit intéressant de rapprocher, de ces résultats, des expériences de diffusion de colorant, qui établissent, pour la chlorpromazine, une action, soit générale, soit localisée à l'endroit même de l'injection.

L'expérience a été faite sur le Rat (d'un poids moyen de 150 g), soumis à un traitement général ou local avec la chlorpromazine ou un barbiturique (phényléthylmalonylurée).

1. *Action générale.* — Les animaux reçoivent, par voie sous-cutanée, 3 mg pour 150 g de chlorpromazine. Cette dose élevée entraîne la prostration de l'animal, mais une dose plus faible serait inefficace. A des intervalles réguliers après cette administration, on procède à l'injection intradermique du colorant (0,1 ml d'une solution aqueuse à 1 % de bleu trypan).

L'action la plus manifeste est observée 3 h après l'administration de chlorpromazine : on constate une diminution de la vitesse et de l'intensité de la diffusion du colorant (diminution égale à 61 %). L'expérience a été répétée avec la réserpine, mais cette dernière se montre moins active (diminution de 50 %). La courbe I reproduit l'ensemble de l'expérience (en abscisse, le temps écoulé depuis l'injection du colorant; en ordonnée, la surface intéressée par sa diffusion).

L'interprétation de l'expérience est difficile, puisque la diminution de la diffusion peut être attribuée autant à la prostration de l'animal et au ralentissement consécutif de son métabolisme ([4]) qu'à l'action spécifique de la substance injectée.

2. *Action locale.* — Cette incertitude disparaît, quand la substance est injectée directement dans le derme, en mélange avec le colorant. La très faible quantité qui est alors injectée est incapable d'exercer une action centrale et l'effet, alors constaté, est le résultat d'une action strictement locale.

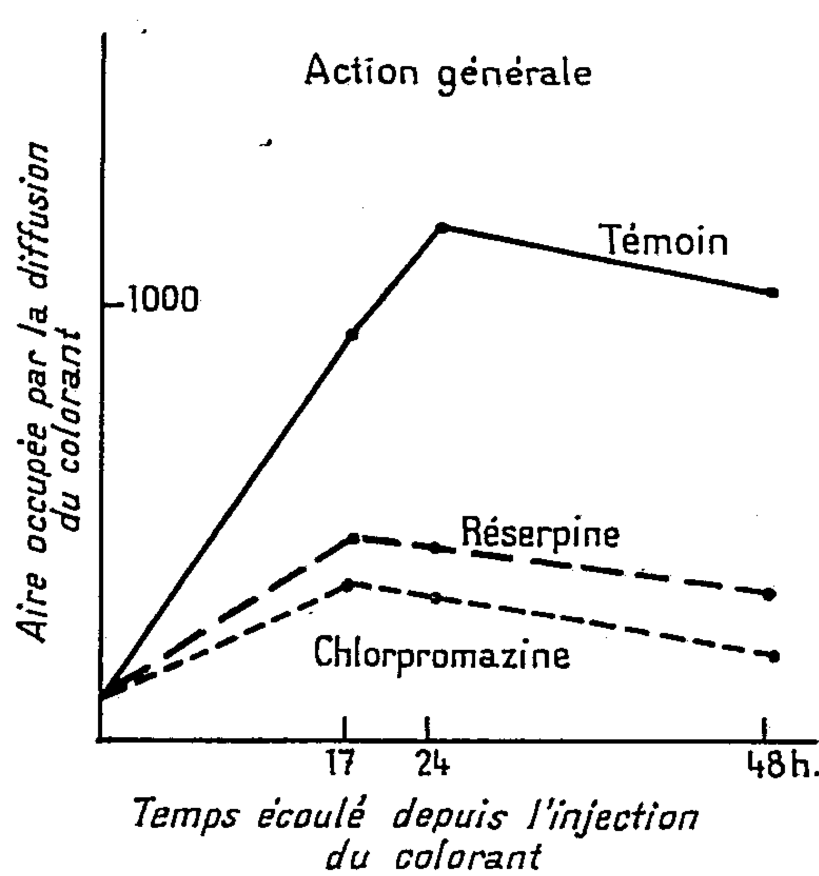


Fig. 1.

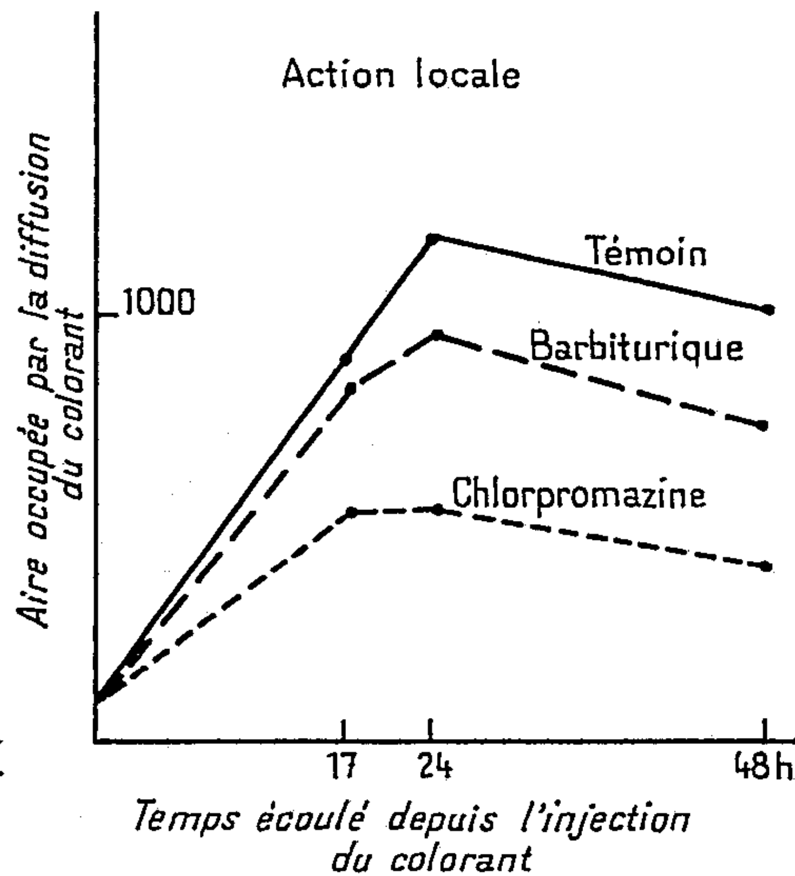


Fig. 2.

Action de la chlorpromazine sur la diffusion intradermique du bleu trypan.

Quatre lots de cinq rats reçoivent une injection intradermique de 0,1 ml, contenant 0,5 mg de bleu trypan et, selon le cas, 0,25 mg de chlorpromazine ou 2,5 mg de phényléthylmalonylurée. Dans l'un et l'autre cas, on constate un effet inhibiteur sur la diffusion, beaucoup plus marqué avec la chlorpromazine qu'avec le barbiturique, bien que celui-ci soit en concentration 10 fois plus élevée. L'effet inhibiteur se manifeste dès les premiers instants consécutifs à l'injection, c'est-à-dire avec un délai trop court pour qu'il puisse être fait appel à une action centrale. Malgré les différences d'activité des deux substances étudiées, il est intéressant de retrouver, pour la chlorpromazine, un effet analogue à celui des barbituriques, comme dans les expériences rapportées précédemment.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) A. ANDREJEW, G. DUCET, J. LOUW et A. J. ROSENBERG, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 485.

(2) J. J. EILER et W. K. MC EVAN, *Arch. Bioch.*, 20, 1949, p. 163.

(3) J. CHATONNET, M. TANCHE et M. GOURRET, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 716, 950 et 1561.

(4) L'expérience avec les barbituriques n'a pas été retenue pour cette raison.

PHYSIOLOGIE. — *La mesure de la capacité d'intégration auditive par le test phonétique.* Note (*) de M. **Jean-Claude Lafon**, transmise par M. Henri Hermann.

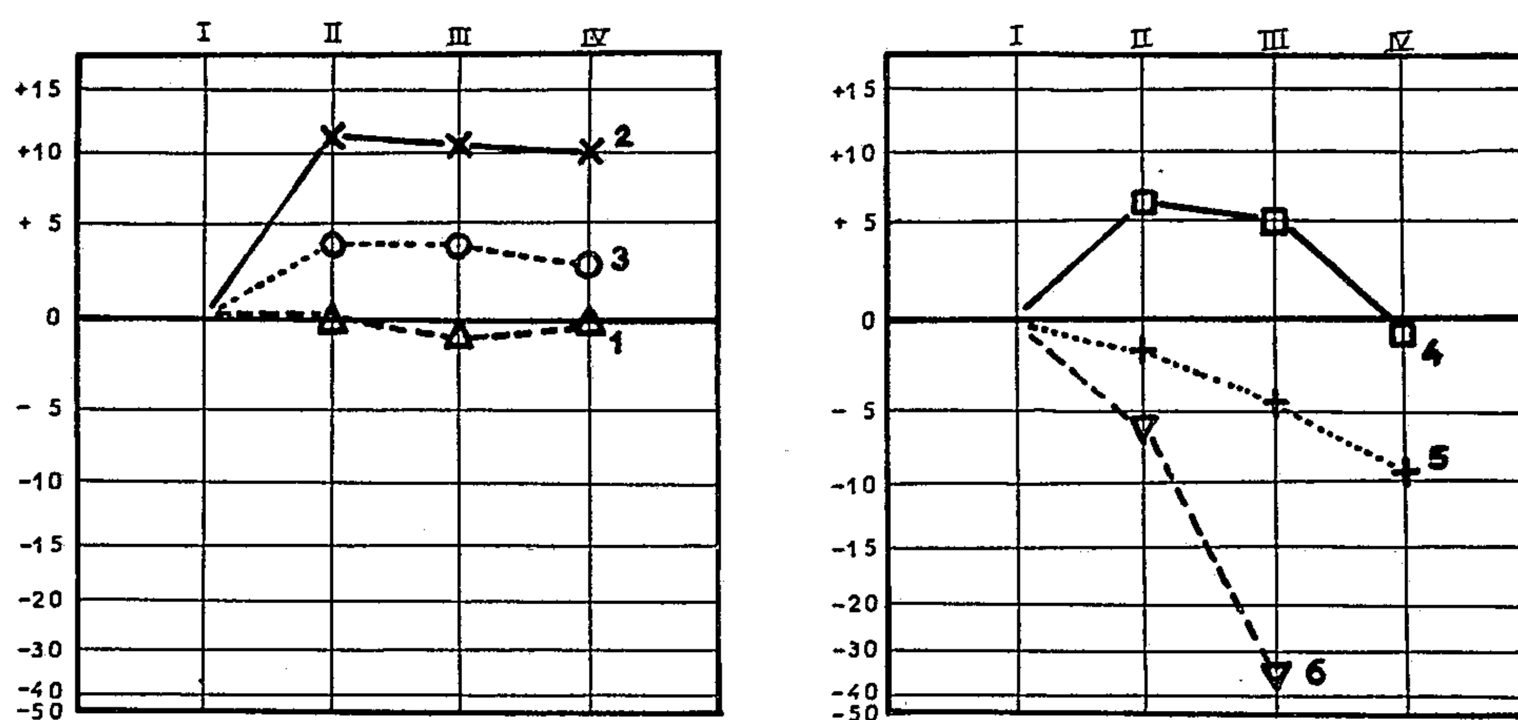
Des listes de mots groupés phonétiquement permettent d'analyser la reconnaissance auditive et de connaître les déformations phonétiques. Le test phonétique mesure la capacité d'intégration de l'individu normal, sourd ou dysarthrique; les résultats renseignent sur les possibilités d'attention sensorielle.

La mesure de l'audition s'arrête le plus souvent aux renseignements acoustiques de l'audiométrie tonale que l'étude vocale vient en général confirmer. L'intégration de la parole n'est pas valablement jugée par les méthodes habituelles, alors que la compréhension qui en dépend représente l'élément essentiel de l'audition : elle peut compenser une déficience sensorielle périphérique ou réduire à peu de choses les renseignements correctement adaptés par l'oreille. Nous avons essayé par le test phonétique ([1]), ([2]) de mesurer cette intégration en dissociant les perturbations indépendantes de la capacité de compréhension du message auditif. Nous utilisons des listes de mots qu'on fait répéter, leur choix et leur émission sont effectués suivant différentes modalités.

1. *Les listes de mots.* — Lorsque nous entendons un mot, nous l'identifions à l'aide de ses constituants élémentaires, les phonèmes, suivant le souvenir que nous avons d'un mot acoustiquement semblable. Certains phomènes sont indispensables à la reconnaissance d'un mot, ce sont des phonèmes caractéristiques. Si l'on ne les perçoit pas, il est pratiquement impossible de reconstituer le mot, on a le choix entre une série de mots qui ont, à ce phonème près, la même structure acoustique. Cette série de mots constitue une famille : ce sont ces familles que nous avons utilisées. Nous avons choisi les séries contenant comme phonèmes variables des phonèmes confondus entre eux à l'audition, c'est ainsi que le support : « ar » a été choisi : « m » de mar peut être confondu par l'oreille avec « n » et « l », le « l » peut être confondu avec « r » et « v », « v » peut être confondu avec « f », « j », « ch », etc. et ces phonèmes donnent la liste de mots : « mar », « nar », « lar », « rar », « var », « far », « jar », « char », « bar », « dar », « gar », etc. Une confusion auditive engendrera un mot faux mais se trouvant à un autre endroit de la liste comme mot test. Tous les phonèmes courants de la langue française sont explorés par deux listes de cinquante mots construits suivant ce principe. Évitant l'écueil de la disponibilité des mots, de la mémorisation des mots de la liste et de leur connaissance, ces listes peuvent être utilisées plusieurs fois de suite, le sujet n'a pas la possibilité de suppléer à un défaut de l'audition à condition que l'ordre de présentation soit imprévisible. On peut ainsi connaître comment l'individu perçoit chaque phonème et quelle forme il lui donne.

2. *Méthode de mesure.* — Les modalités de transmission de la parole sont un facteur de la compréhension. La parole trop faible ou trop forte, la parole masquée par du bruit sont plus difficiles à comprendre que la parole émise normalement dans un lieu silencieux. En rendant le message difficile à comprendre et en chiffrant cette difficulté, on peut ainsi tester la capacité d'intégration auditive.

Pour des raisons pratiques, nous utilisons la transmission à travers un audiomètre de la même liste suivant quatre modalités de difficulté croissante. Émission à 70 dB (I) (l'optimum de compréhension se situe à 60 dB) qui nous sert de référence, on note le nombre de phonèmes éprouvés mal



Courbe 1 : Intégration normale sans surdité.
« 2 : Intégration normale, surdité de transmission.
« 3 : Intégration normale, surdité avec distorsion.
« 4 : Mauvaise intégration et surdité.
« 5 : Mauvaise intégration d'ordre fonctionnel (courbe normale avant 6 ans et après 70 ans).
« 6 : Mauvaise intégration souvent lésionnelle (agnosie verbale).

reproduits dans la liste et quelles sont les confusions. Deuxième émission à 90 dB (II), le nombre de phonèmes mal reproduits augmente, s'il en existait à 70 dB. Troisième émission à 90 dB avec bruit (dent de scie) de 75 dB (III), quatrième émission à 90 dB avec 90 dB de bruit (IV), l'identification demande une bonne attention même pour un sujet normal.

Si l'on soustrait le nombre obtenu à 70 dB des autres et qu'on reporte les résultats sur un graphique, on met en évidence la qualité de reconnaissance auditive du sujet, son niveau d'intégration phonétique. Cette soustraction permet de rendre négligeables la connaissance de la langue, les difficultés motrices d'élaboration du mot ou d'articulation qui sont les mêmes quel que soit le mode de réception sensorielle (*fig.*).

Ayant éliminé l'influence des facteurs moteurs, de la mémoire et de la composition linguistique, il reste encore les déformations provoquées par l'oreille. Celles-ci ont le même pouvoir de distorsion à une intensité constante d'émission quel que soit le bruit surajouté. Entre II, III et IV,

il n'y a que le facteur compréhension pour amener une aggravation significative du nombre de phonèmes mal répétés, en particulier entre II et IV, lorsqu'il y a une forte surdité.

3. *Les résultats.* — Ce test a été appliqué à des individus normaux, sourds ou porteurs de déficiences neurologiques.

La capacité d'intégration phonétique varie avec l'âge des sujets. Jusqu'à 6 ans, il peut exister des phonèmes inconnus, jusqu'à 8-9 ans la reconnaissance gagne en finesse, elle est excellente entre 12 et 18 ans ([3]). A l'âge adulte, on constate une régression variable avec les occupations du sujet et le sexe. La femme intègre mieux que l'homme, la téléphoniste mieux que la paysanne. Chez le vieillard, le niveau diminue de façon souvent importante, on rencontre fréquemment des individus âgés qui entendent mais comprennent mal.

Lorsqu'il existe une surdité, la reconnaissance phonétique perturbée n'offre guère de variation entre les niveaux II et IV du test dans la mesure où l'atteinte touche l'organe sensoriel. Par contre, si les voies auditives nerveuses sont touchées, on remarque une perturbation très importante, entraînant en IV une distorsion souvent totale. Ce test permet un diagnostic de localisation des surdités ([4]).

Nous n'avons pas constaté de latéralisation significative entre l'oreille droite et l'oreille gauche. Sauf s'il existe une lésion corticale (temporo-occipitale), la perturbation est alors à prédominance controlatérale, que la lésion soit à droite ou à gauche.

Dans une atteinte neurologique fonctionnelle, la diminution d'intégration est bilatérale. Chez l'enfant, lorsque le quotient intellectuel est supérieur à la normale, on constate souvent une intégration inférieure à la moyenne.

Le niveau d'intégration varie essentiellement avec les possibilités et les habitudes d'attention aux phénomènes sensoriels; le test phonétique permet ainsi de mesurer un niveau d'attention.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

([1]) J. C. LAFON, *C. R. Soc. Biol.*, 150, n° 2, 1956, p. 413-414.

([2]) P. MOUNIER KUHN et J. C. LAFON, *J. F. O. R. L.*, 6, n° 1, 1957, p. 8-14.

([3]) J. C. LAFON, *J. F. O. R. L.*, 8, n° 1, 1959, p. 91-98.

([4]) J. C. LAFON, *Rev. Laryngol.*, 80, n°s 1-2, 1959, p. 129-142.

(*Institut d'Audio-Phonologie, Faculté de Médecine, Lyon.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de la réserpine sur les mécanismes d'autorégulation hypophysotesticulaire et hypophysothyroïdien, chez le Rat.* Note (*) de M. **Jean-L. Pasteels**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration de réserpine empêche, chez le Rat, la réponse de l'hypophyse à la castration, mais non aux antithyroïdiens. La diminution du taux d'androgènes ne stimule donc l'hypophyse que par l'intermédiaire de l'hypothalamus.

Les auteurs qui ont étudié l'action de la réserpine sur l'appareil hypophysogénital ont démontré que la drogue bloquait l'ovulation chez la Ratte et provoquait chez le Rat comme chez le Lapin, l'atrophie de l'interstitielle du testicule ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), etc. Il semble bien démontré que les troubles hypophysaires provoqués par la réserpine soient dus à une perturbation du contrôle hypothalamique de la glande ([5]), ([6]). Dès lors, l'administration de réserpine ([7]) nous paraît constituer un excellent moyen d'étudier l'intervention de l'hypothalamus dans la régulation de l'hypophyse par les hormones émanant de ses récepteurs : les androgènes, l'hormone thyroïdienne inhibent-ils directement les cellules hypophysaires, on ne le font-ils que par l'intermédiaire de l'hypothalamus ? La suppression de leur action chez des animaux soumis à la réserpine plaiderait évidemment en faveur de la seconde hypothèse.

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la réserpine sur l'apparition des cellules de castration. Trente rats castrés ont été soumis à la drogue. Les témoins ont reçu le même apport de nourriture que celui consommé par les animaux traités, de manière à présenter la même perte de poids. Nous avons usé de cette précaution pour éviter que la dénutrition fausse nos résultats.

Chez les témoins, l'hypertrophie et la vacuolisation des cellules gonadotropes sont déjà très nettes une semaine après la castration. L'injection de 1 mg ou de celle de 0,5 mg de réserpine par kilogramme et par jour inhibent complètement l'apparition de cellules de castration, même après une survie de 15 jours; la dose de 0,25 mg par kilogramme et par jour n'empêche que partiellement l'hypertrophie des cellules gonadotropes.

Nous avons également étudié l'influence de la réserpine sur l'hypertrophie compensatrice du testicule. Seize jeunes rats de 160 à 190 g ont été castrés unilatéralement. Huit d'entre eux ont reçu une dose journalière de réserpine correspondant à 0,6 mg/kg. A nouveau les témoins et les animaux traités ont reçu le même apport alimentaire. Le poids des testicules prélevés au départ de l'expérience était de $1,65 \pm 0,08$ g chez les animaux traités à la réserpine, et de $1,69 \pm 0,06$ g chez les témoins. Celui du testicule restant est manifestement plus élevé, après 14 jours, chez ces derniers : $2,10 + 0,04$ g (test de Student > 5). Par contre, chez les animaux soumis à la réserpine, il tombe à $1,44 + 0,10$ g. D'autre part, nous avons

administré à deux séries de neuf rats, un lot témoin, l'autre traité à la réserpine, une dose quotidienne de 5 à 10 mg de propylthiouracil. Même à la dose de 1 mg par kilogramme et par jour, la réserpine n'entrave pas l'apparition de cellules thyrotropes hypertrophiées ni la très forte activation histologique de la thyroïde.

Ces résultats démontrent tout d'abord que l'hypophyse ne répond à un défaut d'androgènes que par l'intermédiaire de l'hypothalamus. En ce qui concerne les rapports entre l'hypophyse et la thyroïde, les résultats négatifs que nous avons obtenus sont justiciables de plusieurs explications. Que la dose de réserpine ne soit pas suffisante nous semble peu vraisemblable car elle est proche de la dose léthale. Deux hypothèses subsistent : que l'hypophyse soit directement sensible au taux de la thyroxine, ou que le contrôle s'effectue par l'intermédiaire de l'hypothalamus, mais grâce à d'autres médiateurs que ceux qu'inhibe la réserpine.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) L. Mercier, Parot et H. Tuchmann-Duplessis, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1935.
(2) H. Tuchmann-Duplessis. *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1651.
(3) C. H. Sawyer, *Anat. Rec.*, 127, 1957, p. 362.
(4) C. A. Barraclough et C. H. Sawyer, *Endocrinol.*, 61, 1957, p. 341.
(5) L. Desclin, *Ann. d'Endocr.*, 19, 1958, p. 1225-1237.
(6) A. Psychoyos, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1086.
(7) Produit commercial « Serpasil ».

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Bruxelles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Mécanisme de l'hypertrophie des cellules lutéiniques de la Ratte recevant du propionate de testostérone.* Note de M. **Jean-Jacques Alloiteau**, présentée par M. Robert Courrier.

Le corps jaune de l'animal ainsi traité produit un œstrogène qui, en levant le frein hypothalamique, permet la sécrétion de prolactine par l'hypophyse. Une synergie entre la prolactine et l'androgène (ou l'œstrogène qui en dérive) explique la taille gestative de la cellule lutéinique.

Les corps jaunes (C. J.) de la Ratte soumise au propionate de testostérone (P. T.) acquièrent une taille gestative (1) et sécrètent de la progestérone puisqu'ils permettent le déciduome traumatique (2); ceci suppose l'intervention de prolactine hypophysaire (L. T. H.) dont la sécrétion serait stimulée par le P. T. (1). La mucification vaginale intense indique la présence d'un œstrogène : d'expériences faites sur l'animal à hypophyse supprimée (3) ou transférée sous la capsule rénale (4), il ressort qu'un œstrogène est fabriqué par le C. J., sous l'effet — ou plus probablement à partir — du P. T. (3), (4). Comme de fortes doses d'œstrogène transforment le C. J. en C. J. gestatif, que l'hypophyse soit en place (5) ou greffée dans le rein (6), (7), on peut se demander si, chez l'animal recevant du P. T., la stimulation de la fonction L. T. H. est provoquée par le P. T. ou par l'œstrogène auquel il donne naissance.

1. Le propionate de testostérone ne stimule pas directement la fonction lutéotrophe de l'hypophyse. — Pour savoir si cette stimulation est due à l'androgène ou à l'œstrogène produit par les C. J., il convient d'empêcher l'œstrogène d'atteindre le complexe hypothalamus-hypophyse. Ceci est possible si l'ovaire, greffé dans la rate, réagit encore à la prolactine. Il en est bien ainsi : en effet, aux tout petits C. J. (ou faux C. J.) de l'ovaire en situation splénique se substituent, en réponse à la prolactine endogène (produite par des injections d'œstradiol) (8) ou exogène (9), de gros C. J. à cellules typiquement gestatives.

Expérience A. — Trois lots de trois rattes portant leurs ovaires dans la rate depuis 3 mois sont soumis durant 10 jours à des injections quotidiennes de 2, 1 ou 0,5 mg de P. T. Les greffons, âgés, restent inchangés. L'expérience a été répétée chez 11 rattes à ovaires greffés depuis 3 semaines seulement : 5 reçoivent alors 2 mg de P. T. par jour pendant 10 jours; 6 reçoivent 1 mg. Il y a fonte partielle des greffons qui contiennent de vrais C. J. bien circonscrits, à limites cellulaires nettes, donc fort différents des C. J. (ou faux C. J.) de l'animal non traité. Mais, en aucun cas, les cellules lutéiniques ne sont de taille gestative. Cette expérience semble prouver que le P. T. ne stimule pas la fonction L. T. H.; mais il se pourrait qu'il s'opposât, au niveau du greffon, aux effets de la prolactine. L'expérience suivante écarte cette éventualité.

Expérience B. — Cinq femelles à ovaires en situation splénique depuis

un mois reçoivent 1 mg de P. T. par jour pendant 9 jours. A partir du 3e jour, on y ajoute, chaque jour, en une ou deux injections, 20 U. I. de prolactine (Lutéotrophin Squibb). Tous les greffons contiennent des C. J. généralement petits, mais constitués de grosses cellules gestatives.

De la confrontation des expériences A et B, nous conclurons que le P. T. est incapable de stimuler directement la fonction L. T. H.; l'effet lutéotrophe observé chez l'animal intact est très probablement dû à l'œstrogène fabriqué par le C. J. à partir du P. T.

2. L'HYPERTROPHIE GESTATIVE DES CELLULES LUTÉINIQUES RÉSULTE D'UNE SYNERGIE TESTOSTÉRONE-PROLACTINE. — On a montré ([2]), malheureusement sur la Ratte non hypophysectomisée, que des doses énormes d'une prolactine, active puisqu'elle rend le C. J. fonctionnel, ne peuvent l'hypertrophier; des quantités moindres en sont capables si elles sont associées à un traitement androgène modéré, inefficace par lui-même. Les expériences suivantes démontrent la même synergie chez la Ratte sans hypophyse.

Expérience C. — L'hypophyse de huit rattes est transférée dans le rein. Après quelques semaines, les ovaires portant de beaux C. J. pseudo-gestatifs, on enlève le greffon et l'on institue aussitôt pour 10 jours le traitement mixte suivant : prolactine Squibb 5 U. I. matin et soir; P. T. 1 mg par jour. Quatre fois les C. J. contiennent des cellules typiquement gestatives, une fois la stimulation a été moins nette; deux fois les C. J., infiltrés, sont en involution. L'épithélium vaginal est le siège d'une mucification haute, mais kystique.

Expérience D. — Sept femelles analogues subissent le même traitement, mais sans P. T. Les C. J. sont maintenus, mais jamais hypertrophiés; le vagin est au repos.

Des expériences C et D, se dégage la notion que l'hypertrophie gestative des C. J. peut être obtenue, chez la Ratte sans hypophyse, avec des doses très faibles de prolactine exogène, à condition qu'on lui adjoigne du P. T. L'expérience suivante montre qu'il en est de même pour des quantités probablement faibles de prolactine endogène.

Expérience E. — Chez six rattes à ovaires transférés dans la rate depuis 3 semaines, l'hypophyse est placée dans le rein; aussitôt est faite la première de 10 injections quotidiennes de 1 mg de P. T. Tous les greffons acquièrent des C. J. avec cellules lutéiniques gestatives.

DISCUSSION. — *a.* Les expériences A et B montrent que le P. T. ne déclenche la sécrétion de L. T. H. que par l'intermédiaire de l'œstrogène auquel il donne naissance dans les C. J. On pourrait supposer que l'hypertrophie gestative des C. J. est le résultat d'une intense stimulation de la fonction L. T. H. Or les expériences C et D indiquent que de faibles doses peuvent suffire. Dans l'expérience E, le greffon hypophysaire, insensible au P. T. (*voir* les expériences A et B) et soustrait à l'œstrogène détruit par le foie, ne doit pas sécréter plus de L. T. H. qu'un greffon simplement

libéré du frein hypothalamique habituel ([10]). Cependant, en synergie avec le P. T., cette quantité présumée limitée de L. T. H. suffit à provoquer l'hypertrophie gestative des C. J. Donc, semble-t-il, pour qu'un œstrogène ([5]) ou un androgène ([1]) provoque cette hypertrophie gestative, il faut et il suffit que l'œstrogène (injecté ou dérivé de l'androgène) libère l'hypophyse de son frein hypothalamique. Il n'est nul besoin de postuler une stimulation directe intense de l'hypophyse par l'œstrogène.

b. L'hypertrophie gestative des C. J., que ne peuvent provoquer de fortes quantités de prolactine seule ([2]), s'explique par une synergie prolactine-testostérone, démontrée par les expériences C et D. Mais les C. J. fabriquent de l'œstrogène à partir du P. T. Or on sait que les œstrogènes hypertrophient les C. J. de la Ratte à hypophyse en place ([5]) ou greffée dans le rein ([6]), ([7]). Une synergie locale œstrogène-prolactine, expliquerait, au moins en partie, cette hypertrophie ([11]). Dès lors on peut se demander si la synergie prolactine-testostérone ne serait pas plutôt une synergie prolactine-œstrogène au point même où apparaît l'œstrogène, c'est-à-dire dans la cellule lutéinique. Il n'est pas possible de décider si les deux types de synergie existent ou se réduisent à un seul; mais cette synergie, bien réelle, explique sans doute que certaines préparations de prolactine aient permis, à elles seules, d'obtenir des C. J. gestatifs chez l'hypophysectomisé ([12]). Leur impureté, attestée par la stimulation du tissu interstitiel, doit provoquer la sécrétion par l'ovaire d'un androgène, ou d'un œstrogène, apte à entrer en synergie avec la prolactine.

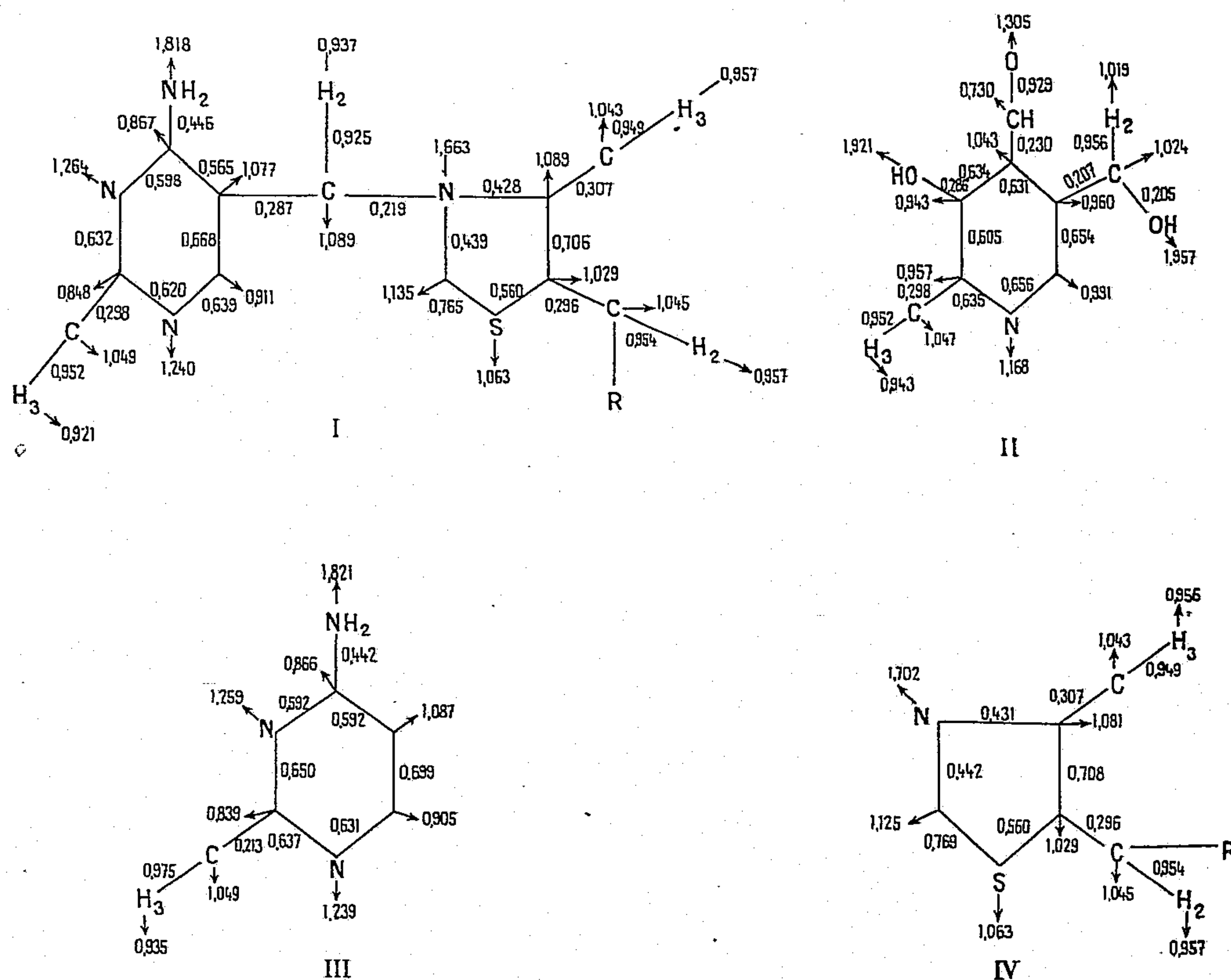
c. Le C. J. pseudo-gestatif sécrète assez de progestérone pour permettre le déciduome et la nidation de l'œuf. Le passage à la taille gestative s'accompagne-t-il d'une sécrétion accrue de progestérone ? S'il en était ainsi, la quantité de progestérone sécrétée pourrait bien apparaître en relation directe avec la quantité d'androgène ou d'œstrogène offerte aux C. J., les besoins de base en prolactine étant naturellement assurés.

([1]) G. L. LAQUEUR et C. F. FLUHMANN, *Endocrinology*, 30, 1942, p. 93 [pour la bibliographie *voir* ([4])].
([2]) C. F. FLUHMANN et G. L. LAQUEUR, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 54, 1943, p. 223.
([3]) R. L. NOBLE, *J. Endocrinology*, 1, 1939, p. 184.
([4]) J.-J. ALLOITEAU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1718.
([5]) *Voir* le rapport de L. DESCLIN, *Endocrinologie sexuelle. Questions d'actualité*, Rapports de la IIe Réunion des Endocrinologistes de langue française, Paris, Doin et Masson, 1953.
([6]) L. DESCLIN, *Ann. Endocrinologie*, 11, 1950, p. 656.
([7]) J. W. EVERETT, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 786.
([8]) J.-J. ALLOITEAU, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 250.
([9]) J.-J. ALLOITEAU, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 297.
([10]) J.-J. ALLOITEAU, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1047.
([11]) L. DESCLIN, *Ann. Endocrinologie*, 10, 1949, p. 1.
([12]) L. DESCLIN, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 1154.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique des coenzymes de la décarboxylation.* Note (*) de M. **Bernard Pullman**, Mlles **Claire Spanjaard** et **Carmela Valdemoro**, présentée par M. Louis de Broglie.

B. Pullman et A. Pullman ont proposé récemment un mécanisme électronique pour le fonctionnement des coenzymes d'oxydoréduction ([1]) et ont également présenté les éléments d'une théorie électronique générale de l'hydrolyse enzymatique ([2]). Poursuivant cette tentative d'une interprétation quantique du mécanisme de fonctionnement des systèmes enzymatiques, nous avons étudié maintenant la structure électronique des coenzymes de la décarboxylation. La méthode utilisée est la méthode des



Charges électriques (au bout de la flèche) et indices de liaison mobile (sur les liaisons).

Quelques indices énergétiques (en unités β).

Composé.	Énergie de résonance.	Énergie de la plus haute orbitale occupée.	Énergie de la plus basse orbitale libre.
(I)	6,402	0,596	—0,807
(II)	3,021	0,691	—0,766
(III)	2,541	0,659	—0,894
(IV)	3,187	0,642	—0,856

orbitales moléculaires (3) et les paramètres utilisés, les mêmes que ceux qui nous servent en permanence pour l'étude des composés d'intérêt biochimique (1), (4).

Les calculs ont eu pour objet essentiel la thiamine (I) et le pyridoxal (II). Étant donné la structure composée de la thiamine, nous avons également évalué les caractéristiques électroniques individuelles des deux cycles qui la constituent : le cycle pyrimidique (III) et le cycle thiazolique (IV). L'image complète de la structure des coenzymes de la décarboxylation — la cocarboxylase (pyrophosphate de la thiamine) et le phosphate du pyridoxal — peut être obtenue en associant à (I) et (II) respectivement les groupes pyrophosphate et phosphate. Étant donné que cette association s'effectue à travers un carbone saturé de (I) et (II), un calcul explicite n'est pas nécessaire, la structure des composés phosphatés pouvant être aisément déduite des données récentes sur la configuration électronique des phosphates d'intérêt biochimique (5).

Une discussion détaillée de ces résultats en relation avec le mécanisme de fonctionnement des coenzymes de la décarboxylation sera donnée dans une publication séparée.

Ce travail a bénéficié d'une subvention du Public Health Service (National Cancer Institute) des États-Unis.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) B. Pullman et A. Pullman, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 45, 1959, p. 136; *Cancer Research*, 19, 1959, p. 337; *Biochim. Biophys. Acta*, 35, 1959, p. 535.

(2) A. Pullman et B. Pullman, *Proc. Nat. Acad. Sc.* 45, 1959, p. 1572.

(3) *Voir* par exemple B. Pullman et A. Pullman, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

(4) B. Pullman et A. Pullman dans *La chimiothérapie des cancers et des leucémies*. Colloque International du C. N. R. S., Paris, 1958, p. 201. Aussi *Rev. Modern Physics* (sous presse).

(5) B. Pullman et A. Pullman, *Proceedings of the International Conference on Bioenergetics*, Brookhaven, 1959 (*Radiation Research*, sous presse).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Incorporation de* ^{15}N *des nitrates en présence de glucose par* Chlorella pyrenoidosa *à l'obscurité.* Note (*) de M. **Minh-Nguy Thang**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Au cours de nos recherches sur la réduction des nitrates par *Chlorella pyrenoidosa*, nous avons montré (¹) à l'aide du glucose ^{14}C qu'une partie de « l'extra-glucose » (différence entre le glucose disparu en présence et en absence de nitrates) se trouve sous forme de $^{14}CO_2$ dégagé alors que l'autre partie est incorporée dans la matière cellulaire : principalement dans les protéines et la fraction contenant les acides nucléiques. Il a été également montré (²) que l' « extra-glucose » est lié à la réduction et à l'assimilation des nitrates. Ceci suggère qu'il y a eu synthèse de ces substances azotées à partir de l' « extra-glucose » et des produits de la réduction des nitrates. Cette hypothèse est en accord avec les données du tableau I qui montrent un net accroissement de la quantité d'azote total des différentes fractions aux dépens des nitrates disparus.

Tableau I.

Dosage d'azote total des fractions cellulaires.

Chlorelles : 30 µl; glucose : 15 µM; KNO_3 : 6 µM.

Temps (mn).	NO_3 disparu (µgN).	µgN total dans la fraction — Alcool-eau sans chlorophylle (Principalement N aminé).	TCA (⁴) 95° (N nucléique).	Résidu insoluble dans TCA 95° (N protéique).
0	0	142,5	85,6	422,1
240	53,47	152,9	88,2	451,2

Les expériences effectuées à l'aide de KNO_3 marqué avec du ^{15}N à 64 % d'abondance en azote 15, donnent des résultats également concordants ainsi qu'il ressort des données ci-dessous. Les conditions expérimentales sont celles décrites précédemment (²). L'analyse spectrométrique de masse de l'azote a été réalisée par M. Calvet.

Tableau II.

Analyse spectrométrique de masse de ^{15}N.

Dans chaque fiole de 100 ml avec une cupule centrale pour absorber CO_2 on met :
Chlorelles : 200 µl; glucose : 100 µM; $K^{15}NO_3$ (64 % ^{15}N en excès) : 24 µM.

Temps (mn).	Enrichissement en ^{15}N dans la fraction — Acides aminés.	Acides nucléiques.	Protéines.	Rapport entre l'enrichissement de la fraction « acides aminés » et : Fraction nucléique.	Fraction Protéique.
30	1,665	0,180	0,145	9,3	11,9
60	3,032	0,348	0,321	8,7	9,4
120	4,440	0,810	1,003	6,96	4,4
260	12,432	2,697	3,628	4,64	3,45

Le tableau II et la figure 1 ([3]) montrent que l'enrichissement en ^{15}N (en excès %) est nettement plus important dans la fraction acides aminés que dans les fractions acides nucléiques et protéines. Le rapport qui est voisin de 10 au cours de la première heure décroît ensuite jusqu'à 4 après 4 h d'incubation.

L'enrichissement en ^{15}N rend bien compte de la vitesse d'incorporation dans chacune des différentes fractions. Cependant, ce mode de représentation ne donne pas une image fidèle de la quantité d'azote incorporé

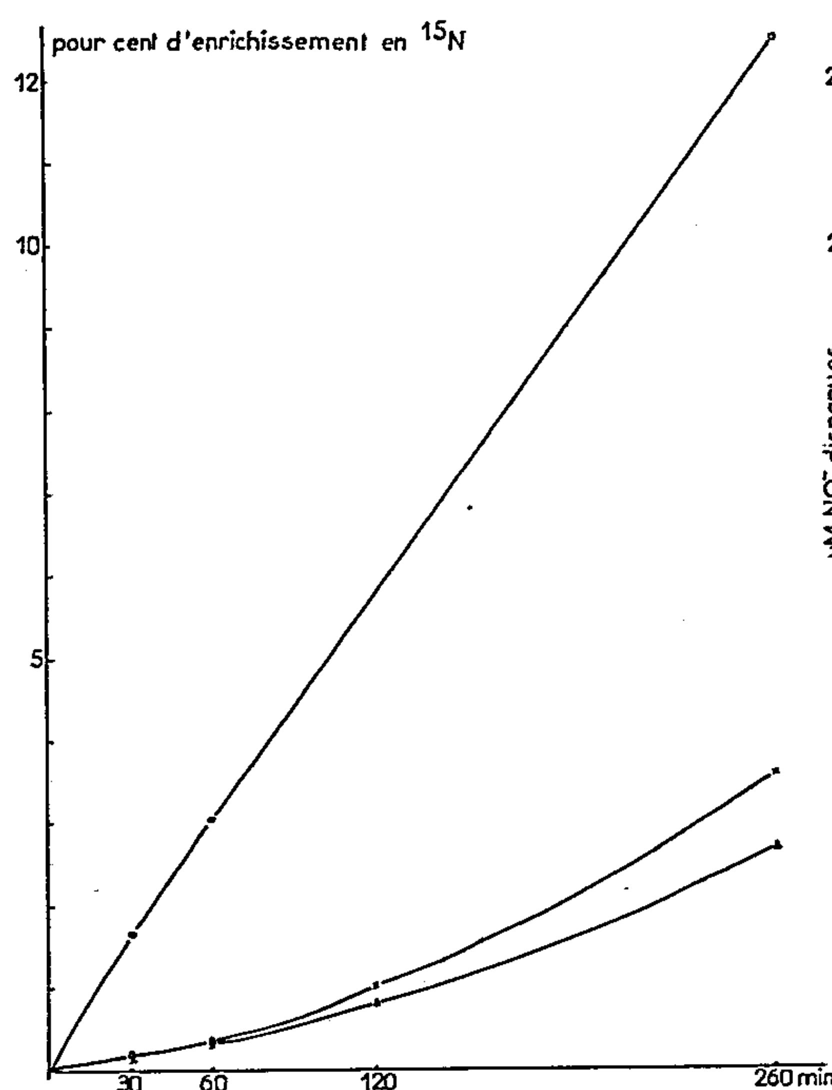


Fig. 1.

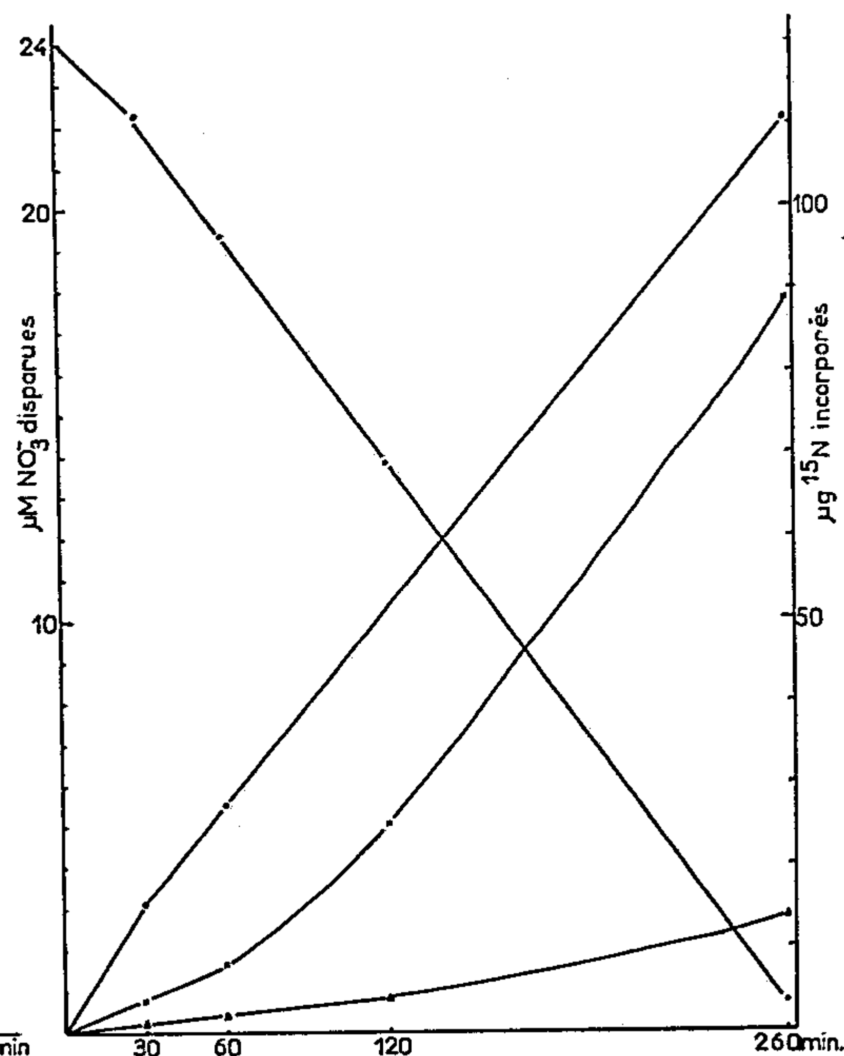


Fig. 2.

dans les fractions du fait que la teneur en azote par rapport à l'azote total des chlorelles est de 20 % pour la fraction des acides aminés et de 60 % pour la fraction protéines. C'est pourquoi les données réunies dans le tableau III ont été calculées en rapportant l'enrichissement en ^{15}N de chaque fraction à la teneur en azote respective. On constate alors que la quantité de ^{15}N incorporée au bout de 30 mn dans la fraction acides aminés est de 4 fois supérieure à celle incorporée dans la fraction protéines, et de 1,2 à la fin de l'expérience. Par contre, ces rapports sont plus élevés dans le cas des acides nucléiques (15,5 au début et 7,8 à la fin).

On constate, ainsi qu'il apparaît dans la figure 2 que la vitesse d'incorporation de ^{15}N dans la fraction acides aminés est parallèle à celle de la disparition des nitrates. Ceci s'explique en admettant que les acides aminés sont formés à partir de l'ammoniaque provenant de la réduction des nitrates et des acides cétoniques provenant de la dégradation du glucose.

TABLEAU III.

Quantité de ^{15}N *incorporé calculée d'après l'enrichissement en* ^{15}N *de chaque fraction et la teneur en* N *total respective.*

Temps (mn).	µg ^{15}N incorporé dans la fraction: Acides aminés.	Acides nucléiques.	Protéines.	Rapport entre la quantité de ^{15}N incorporé dans la fraction « acides aminés » et la fraction: Acides nucléiques.	Protéines.
30	15,5	1,0	3,7	15,5	4,2
60	27,4	1,75	8,12	15,6	3,4
120	40,46	4,03	25,3	10,0	1,6
260	110,2	14,02	86,6	7,8	1,2

Il est intéressant de voir que la vitesse d'incorporation de ^{15}N dans les protéines s'accélère avec le temps. Elle est devenue vers la fin de l'expérience parallèle à celle de la fraction acides aminés (*fig.* 2). Ceci conduit à penser que le marquage en ^{15}N des protéines a pour origine soit les acides aminés marqués synthétisés dans les cellules qui se condensent pour donner les protéines, soit un échange entre les acides aminés marqués et les acides aminés non marqués préexistant dans les protéines de la cellule. Le fait qu'on assiste à une augmentation de la quantité d'azote protéique total indique qu'il y a vraisemblablement, pour une part au moins, synthèse de protéines à partir de l'azote des nitrates.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) M. N. THANG, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2135.

(2) M. N. THANG et B. LUBOCHINSKY, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1574.

(3) o, fractions acides aminés; Δ, fractions acides nucléiques; x, fractions protéines (notations communes à toutes les figures).

(4) TCA = acide trichloroacétique.

(*Service de Biochimie B, Institut de Biologie physicochimique, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mise en évidence d'un nouveau facteur intervenant dans la réaction phosphoroclastique de* Clostridium saccharobutyricum. Note (*) de Mme **Colette Delavier-Klutchko**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'oxydation du pyruvate par la réaction phosphoroclastique (*a*) a fait l'objet de nombreux travaux, principalement chez *E. coli* et *Clostridium butyricum* (1), (2), (3), (4).



(*a*) $$CH_3COCOOH + PO_4H_3 \leftrightarrows CH_3COOPO_3H_2 + CO_2 + H_2.$$

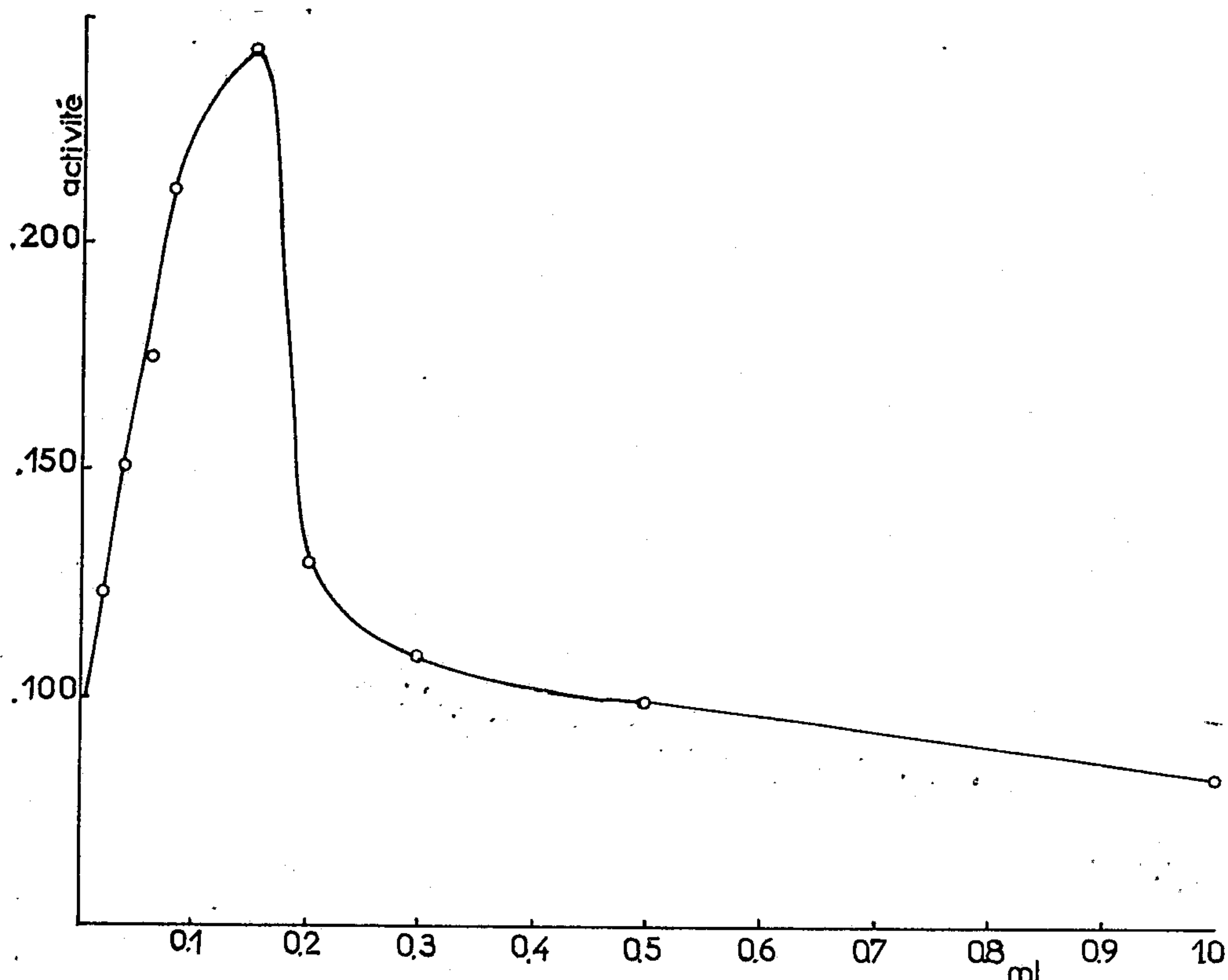


Fig. 1. — Effet de la concentration en « FCl » sur la vitesse de réduction du néotétrazolium. Chaque cuve contient : 150 μM de tampon phosphate de potassium, pH 6,8; 300 μg d'ascorbate de potassium; 20 μg de cocarboxylase; 90 μg de coenzyme A; 300 μg de néotétrazolium; 100 μM de pyruvate de sodium et 0,994 mg de protéines d'extrait bactérien; « FCl » dilué 10 fois avec du tampon phosphate de potassium, pH 6,8; eau distillée q. s. p. 3 ml. Incubation 20 mn à 22° C. L'activité est exprimée en densité optique à 540 mμ par 20 mn.

La coenzyme A, la cocarboxylase et le Fe^{++} sont des cofacteurs connus de cette réaction (2), (5) dont le mécanisme demeure cependant obscur.

Dans la présente Note nous mettons en évidence un facteur « FCl », différent des précédents et stimulant la réaction phosphoroclastique catalysée par des extraits acellulaires de *Clostridium saccharobutyricum*.

Les extraits ont été préparés par décongélation brusque d'un culot bactérien conservé à l'état congelé une quinzaine de jours à — 20°; ce culot est ensuite repris par l'eau distillée préalablement bouillie et additionnée d'ascorbate de potassium [1], [3].

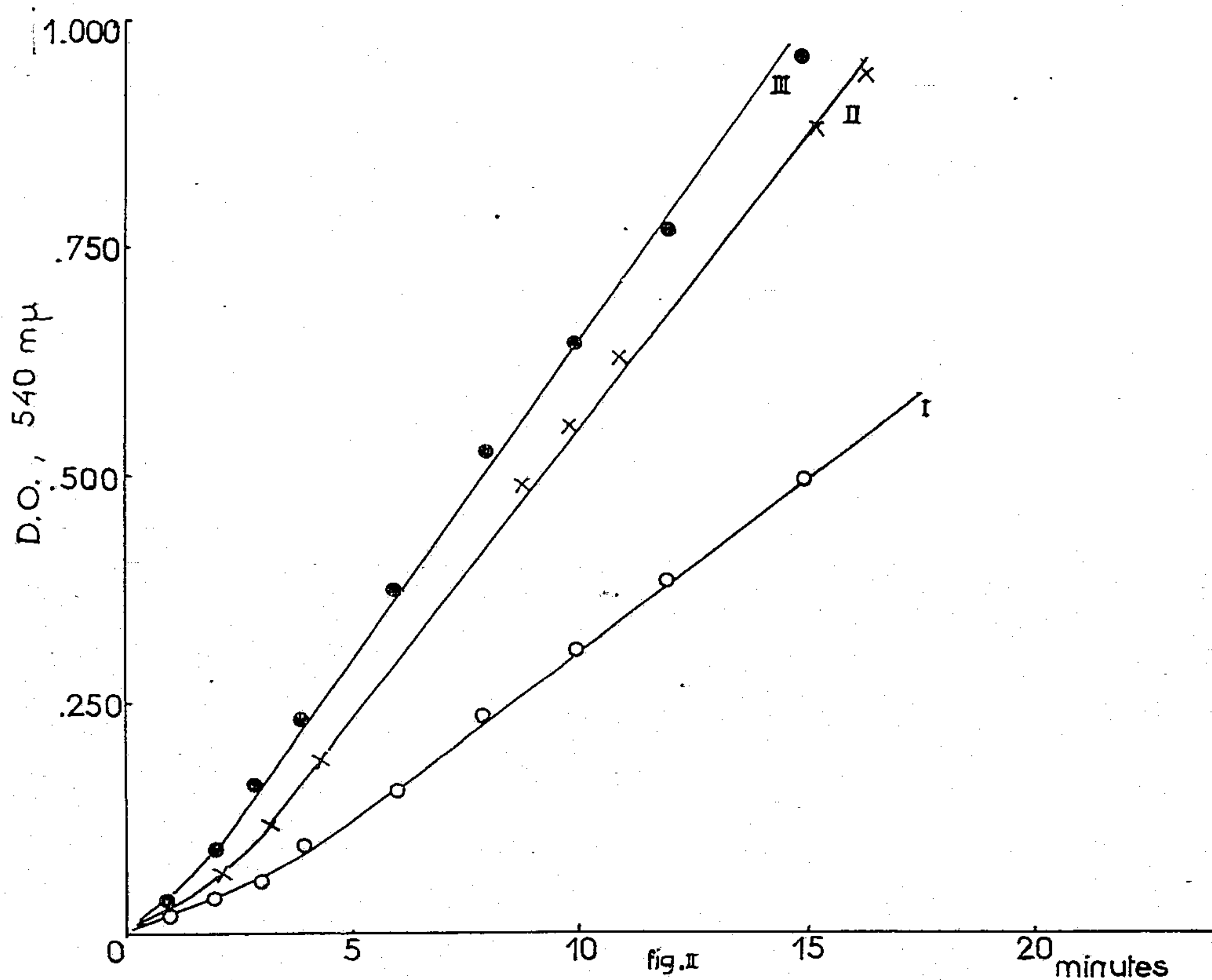


Fig. 2. — Effet de l'acide N_{10}-formyltétrahydrofolique sur la vitesse de réduction du néotétrazolium.

Même mélange réactionnel que dans la figure 1.

Courbe I : Sans addition de facteur.

» II : En présence de 0,06 ml de « FCl ».

» III : En présence de 0,0033 μM/ml d'acide N_{10}-formyltétrahydrofolique.

Le cofacteur « FCl », présent dans l'extrait de ces mêmes bactéries a été partiellement purifié de la manière suivante :

Un extrait contenant 10 mg de protéines par millilitre, est porté 5 mn à 65° C, puis centrifugé. Le liquide surnageant est dialysé 15 h à 4° C contre 100 fois son volume d'eau distillée saturée en hydrogène. Le dialysat est lyophilisé et repris par de l'eau distillée en quantité telle que le volume final soit le même que celui du surnageant soumis à la dialyse. La solution a alors un pH de 6,6. Elle a une couleur jaunâtre et présente une fluorescence bleue sous lumière ultraviolette.

Le facteur « FCl » est adsorbable sur la résine anionique Dowex-(H^+). Il perd son activité par chauffage 2 mn à 100° à l'air, mais la conserve si l'on opère sous vide ou si le milieu contient de l'ascorbate. Il s'inactive avec le temps, mais peut être réactivé : soit en le préincubant avec l'extrait enzymatique lui-même 30 mn à 37° C, soit en le maintenant sous vide à 100° C et à pH 13 pendant 1 h.

Ces propriétés rappellent celles de l'acide N_{10}-formyltétrahydrofolique. En effet, cet acide, à pH neutre, se transforme lentement en « Citrovorum factor » qui est la forme 5-formyltétrahydrofolique. Ce dernier acide, traité à 100° C 1 h sous vide et à pH 13, redonne l'acide N_{10}-formyltétrahydrofolique ([6]).

Par ailleurs les résultats des chromatographies sur papier du facteur « FCl » dans trois systèmes de solvants différents (phosphate disodique à 12 %, mélange en proportion égale de pyridine-eau-isopropanol, ou acide formique 0,5 N) font également penser à un dérivé de l'acide folique, type acide formylfolique. En raison des impuretés présentes dans les préparations du « FCl » le spectre d'absorption n'apporte pas de précisions supplémentaires concernant sa structure.

La figure 1 montre l'influence de quantités croissantes de facteur « FCl » sur l'activité phosphoroclastique d'extraits de *Clostridium saccharobutyricum*. On mesure cette activité en suivant la vitesse de réduction du néotetrazolium en anaérobiose, au spectrophotomètre Unicam, à 540 mμ ([3]).

Parmi les corps essayés, seul l'acide N_{10}-formyltétrahydrofolique a un effet stimulant sur la réaction phosphoroclastique comme le montre la figure 2. On voit qu'à la concentration 0,0033 μM/ml l'acide N_{10}-formyltétrahydrofolique est encore actif.

Malgré les similitudes existant entre le « FCl » et le N_{10}-formyltétrahydrofolique la nature exacte du facteur reste à déterminer.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

([1]) H. J. KOESPELL et M. J. JOHNSON, *J. Biol. Chem.*, 145, 1942, p. 379.
([2]) M. F. UTTER et C. H. WERKMAN, *Arch. Biochem.*, 5, 1944, p. 413.
([3]) R. S. WOLFE et D. J. O'KANE, *J. Biol. Chem.*, 205, 1953, p. 755.
([4]) H. J. STRECKER, H. G. WOOD et L. O. KRAMPITZ, *J. Biol. Chem.*, 182, 1950, p. 525.
([5]) B. NISMAN et J. MAGER, *Nature*, 169, 1952, p. 709.
([6]) M. MAY, T. J. BARDOS, F. T. BARGEN, M. LANSFORD, J. M. RAVEL, G. L. SUTHERLAND et W. J. SHIVE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3067.

(*Service de Biochimie B, Institut de Biologie-Physico-chimique, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Dosage colorimétrique de faibles doses de cobalt. Son intérêt dans le dosage du cobalt des tissus et des extraits hépatiques.* Note (*) de M. **Ange Denis Ronchese** et Mme **Madeleine Mermod**, présentée par M. René Fabre.

Technique basée sur la purification du complexe formé sous l'action du β-nitroso-α-naphtol par agitation de sa solution chloroformique en milieu alcalin puis acide dans des conditions déterminées.

Au cours de recherches sur l'état de la vitamine B_{12} dans les extraits de foie, nous avons été conduits à recourir à la méthode colorimétrique classique utilisant le β-nitroso-α-naphtol pour le dosage du cobalt de cette vitamine.

On sait que l'addition de ce réactif à une solution neutre ou légèrement alcaline d'un sel de cobalt provoque une coloration rouge violacé qui passe dans le chloroforme. Mais le réactif lui-même, de couleur jaune orangé, est également enlevé par le chloroforme.

Il s'ensuit non pas une coloration rouge violacé, qui est celle du composé cobaltique formé, mais une coloration d'un orangé plus ou moins rougeâtre provenant de la teinte du réactif et du complexe formé. Il en résulte une difficulté d'appréciation colorimétrique. Il a été conseillé de laver à plusieurs reprises la solution chloroformique colorée avec une solution d'acide chlorhydrique 0,005 N. On réduit ainsi au jaune franc la teinte jaune orangé donnée par le réactif seul, mais ce jaune additionnel est néanmoins très gênant. Il empêche même de percevoir une réaction du cobalt très faiblement positive, car cette coloration jaune masque, dans ce cas, la teinte légèrement violacée du complexe cobaltique.

Si l'on opère, non plus en solution aqueuse pure de sel de cobalt, mais avec une solution extractive provenant de la dissolution du produit de calcination de tissu ou d'extrait hépatique, on observe fréquemment dans cette réaction le développement d'une coloration rougeâtre qui n'a pas pour origine le cobalt, mais qui passe également dans le chloroforme.

Or, nous avons constaté :

1° qu'en agitant le chloroforme coloré avec une solution tampon alcaline, l'excès de réactif dissous dans le solvant repasse en phase aqueuse;

2° qu'en agitant ensuite le chloroforme dans une solution tampon acide, les colorations parasites disparaissent.

La teinte rouge violacé présentée par le chloroforme ne provient plus dès lors que du complexe cobaltique formé et son intensité peut être appréciée avec exactitude par colorimétrie. En cas d'absence de cobalt, le chloroforme demeure incolore ou est à peine teinté de jaune.

En prenant de telles précautions, il est possible d'apprécier aisément

moins de 1/10[e] de microgramme de cobalt (0,1 μg), lorsque le chloroforme coloré est réduit au volume de 0,5 ml.

La solution tampon alcaline est obtenue en ajoutant à 100 vol de solution saturée de bicarbonate de sodium 120 vol de soude normale.

Pour obtenir la solution tampon acide, mélanger 60 vol de solution à 10 % d'acétate de sodium cristallisé et 40 vol d'acide chlorhydrique N.

Nous pensons que les deux opérations complémentaires que nous préconisons sont de nature à faciliter le dosage colorimétrique du cobalt dans le tissu hépatique et les extraits de foie, car ces déterminations portent sur des doses de cobalt de l'ordre du microgramme. Dans ces conditions, l'élimination des teintes additionnelles, jaune ou rouge, a une grande importance.

Si l'on veut appliquer cette méthode de dosage dans un milieu biologique (tissu ou extrait hépatique), on effectue la minéralisation par calcination jusqu'à obtention de cendres blanches, ce qui demande un temps compris entre quelques minutes et une heure suivant l'importance de substance sèche, celle-ci variant entre 0,5 et 10 g. Les cendres blanches obtenues, la minéralisation est achevée à l'aide de 1 à 2 ml d'acide perchlorique. La solution aqueuse de reprise de ce résidu est ensuite soumise à la réaction au β-nitroso-α-naphtol dans les conditions necessaires (1).

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) Nous publierons dans un autre Recueil l'application de cette technique au contrôle des préparations hépatiques à usage thérapeutique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'isolement du Rutoside à partir des feuilles de merisier* (Prunus avium), *et la présence de cet hétéroside flavonique dans les feuilles d'abricotier* (Prunus armeniaca), *de prunier* (Prunus domestica), *et de prunellier* (Prunus spinosa). Note (*) de M. **Lucien Cronenberger**, présentée par M. René Fabre.

Le rutoside (quercétine 3-rhamnoglucoside) a été identifié dans les feuilles vertes de quatre espèces de *Prunus* : *P. avium*, *P. armeniaca*, *P. domestica* et *P. spinosa*.

L'étude des constituants flavoniques dans les feuilles de merisier a fait l'objet d'une précédente publication [1]. A partir d'un extrait de feuilles hydrolysé, la quercétine (tétrahydroxy-5.7.3'.4' flavonol) a été mise en évidence. Cependant, ce flavonol existe normalement dans les feuilles sous forme hétérosidique. Aussi, afin de définir la nature de l'hétéroside de la quercétine, nous avons procédé de la manière suivante :

1 kg de feuilles fraîches de merisier ramassées dans le courant du mois de juin, sont finement broyées, puis extraites par macération à froid dans l'alcool à 95° pendant 48 h. Une deuxième extraction est effectuée dans les mêmes conditions. Les extraits alcooliques sont réunis et concentrés jusqu'à un volume de 0,5 l environ. La chlorophylle est éliminée par épuisement à l'éther de pétrole, puis les aglycones sont extraits par l'éther ordinaire. La liqueur brune est ensuite purifiée par précipitation fractionnée à l'aide de l'acétate de plomb. Une première précipitation par 30 ml d'une solution saturée d'acétate de plomb élimine les impuretés acides, en particulier l'acide chlorogénique. Les hétérosides flavoniques sont ensuite précipités par addition de 50 ml de la solution d'acétate de plomb, le pH étant amené à 7 par l'ammoniaque normale. Le précipité de sel de plomb est recueilli par filtration puis décomposé par addition d'acide sulfurique normal jusqu'à pH 3. La solution est alors saturée par le chlorure de sodium, et extraite deux fois par l'acétate d'éthyle. Les extraits d'acétate d'éthyle sont réunis et concentrés à sec, puis repris par quelques millilitres d'alcool éthylique. La solution est alors déposée sur plusieurs feuilles de papier à chromatographie Whatmann n° 1, sous forme d'un trait en vue d'une séparation. Les chromatogrammes sont développés dans le mélange acide acétique-eau (15-85). Après séchage à l'air, l'observation en lumière ultraviolette permet de localiser une bande fluorescente en brun jaunâtre de R_f 0,50. Cette bande est découpée, puis éluée au moyen d'alcool à 80°. L'extrait alcoolique concentré sous vide à 40° donne un résidu de couleur jaune qui est recristallisé dans l'acide acétique à 20 %.

Ce résidu réagit avec le magnésium et l'acide chlorhydrique en donnant une coloration rouge, et avec le perchlorure de fer, en donnant une coloration verte. Il est insoluble dans l'éther, faiblement soluble dans l'acétate

d'éthyle, soluble dans l'eau, l'alcool méthylique et éthylique. La température de fusion du produit est de 190° (au bloc Maquenne). L'hydrolyse dans l'acide chlorhydrique à 2 % pendant 3 h à l'ébullition libère la quecétine et une quantité équimoléculaire de glucose et de rhamnose, ces deux sucres étant identifiés par chromatographie sur papier dans le solvant butanol-acide acétique-eau (70-18-12) et révélation au phosphate d'aniline ([2]). Le spectre ultraviolet de l'hétéroside en solution alcoolique présente des maximums à 260 et 360 mμ, un palier à 300 mμ et des minimums à 245 et 285 mμ. Le spectre dans la soude N/100 présente des maximums à 275, 325 et 410 mμ et des minimums à 250, 295 et 350 mμ. En chromatographie descendante à 20° le R_f est de 0,75 dans l'acide acétique-eau (60-40), 0,64 dans le mélange butanol-acide acétique-eau (4-1-5), 0, 50 dans l'acide acétique-eau (15-85), 0,56 dans l'alcool isopropylique-eau (22-78), 0,21 dans l'acide acétique-eau (2-98). L'analyse élémentaire de l'hétéroside desséché 24 h sous vide de 0,1 mm à 100° donne C % 49,79, H % 5,55; calculé % pour $C_{27}H_{30}O_{16}$, 2 H_2O : C 49,50, H 5,23.

D'après tous ces caractères, l'hétéroside est identifié comme étant le rutoside. Les R_f de l'hétéroside sont identiques à ceux d'un échantillon de rutoside chromatographié; le point de fusion mélangé avec le rutoside n'est pas abaissé. Les spectres en milieu alcoolique et alcalin sont également identiques.

A partir des feuilles de *Prunus armeniaca*, *Prunus domestica* et *Prunus spinosa*, nous avons identifié un hétéroside dont les R_f chromatographiques dans les cinq solvants précédents, les spectres et les produits de l'hydrolyse acide sont identiques à ceux du rutoside extrait du merisier.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

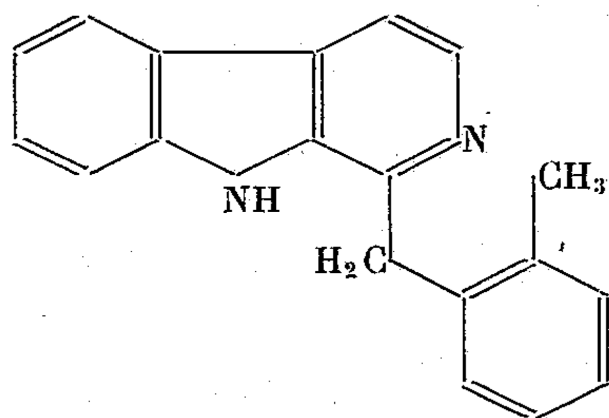
(1) S. LANGLOIS-PLATEL et C. MENTZER, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1137.

(2) L. HOUGH, J. JONES et W. WADMAN, *J. Chem. Soc.*, 2, 1950, p. 1702.

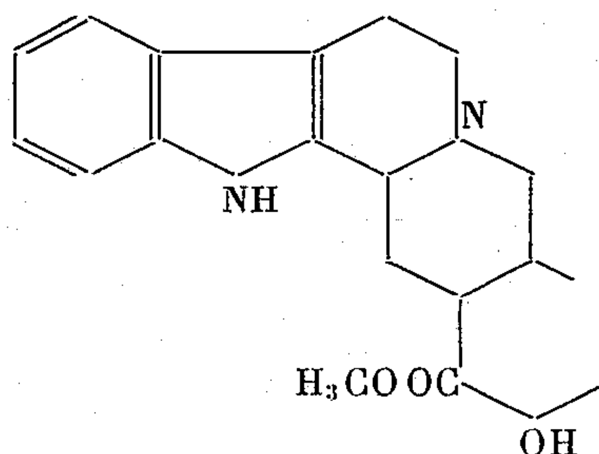
(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

PHARMACOLOGIE. — *Sur l'action vasculaire de la yobyrine.*
Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Par la déshydrogénation sélénique de la yohimbine, Mendlik et Wibaut ([1]) ont obtenu, en 1931, trois produits de désintégration de cet alcaloïde qu'ils ont désignés sous les noms de yobyrine, dihydro-yobyrine et céto-yobyrine, mais il a fallu attendre 1943 pour que Witkop ([2]) établisse les formules de constitution actuellement admises tant de la yobyrine que de la yohimbine.



Yobyrine.

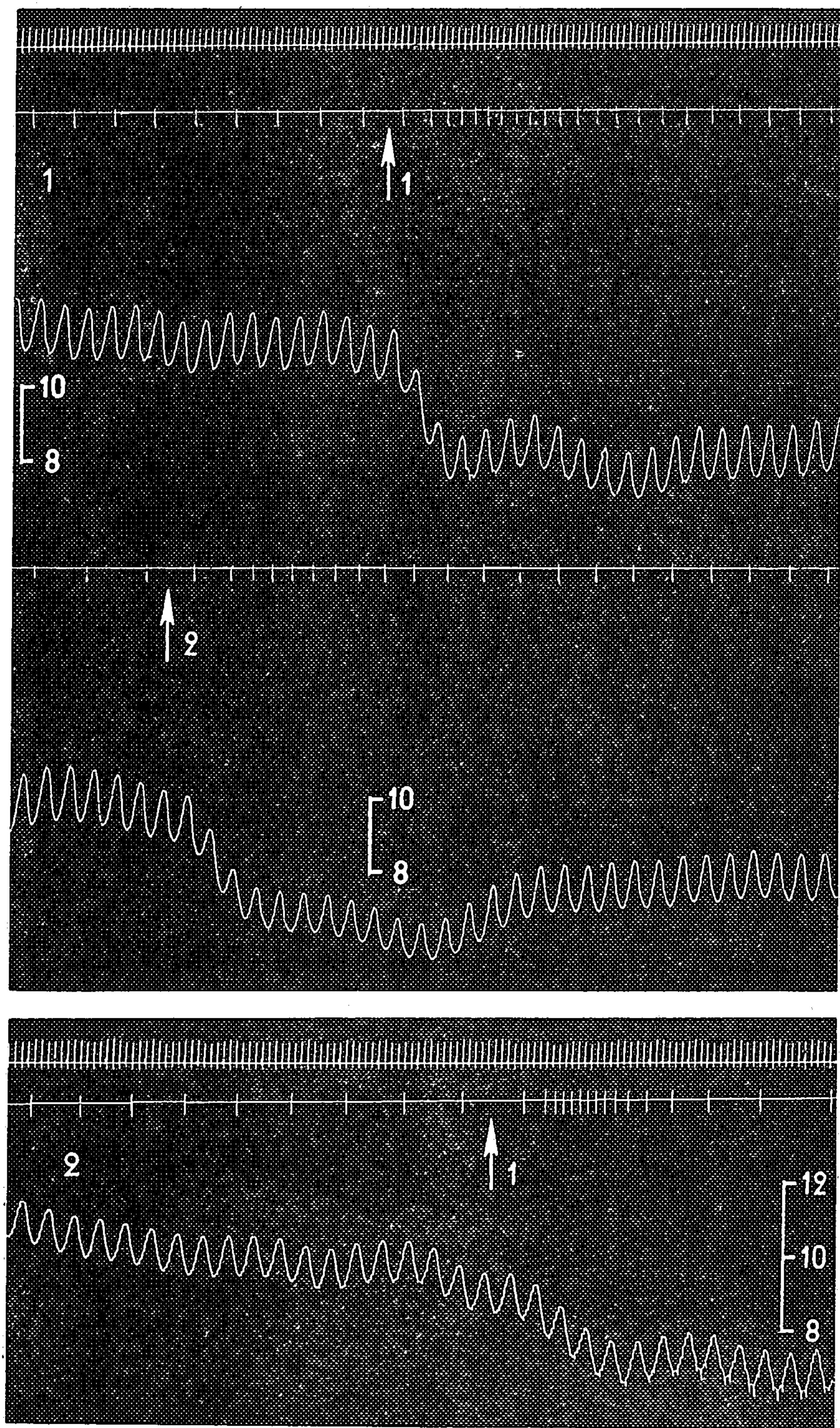


Yohimbine.

La yohimbine a deux activités principales, d'une part une action vaso-dilatatrice bien étudiée par Muller ([3]), d'autre part une action sympathicolytique majeure découverte par nous en 1925 ([4]).

Ayant montré précédemment ([5]) que la yobyrine est dépourvue de l'activité sympathicolytique majeure de la yohimbine il convenait de rechercher si elle a perdu aussi l'action vaso-dilatatrice de celle-ci. Pour la solution de ce problème, nous avons utilisé la méthode de Schilf ([6]) adaptée par nous aux recherches pharmacologiques ([7]), méthode qui permet de limiter l'action d'une substance aux vaso-moteurs d'un territoire déterminé et d'éliminer par conséquent les composantes cardiaques et neuro-centrales de l'effet vaso-moteur considéré.

Les tracés qui accompagnent cette Note et qui illustrent les résultats de deux des expériences que nous avons pratiquées montrent que la yobyrine exerce une forte action dilatatrice directe sur les vaso-moteurs des pattes du chien. Dans une de ces expériences, le débit veineux de la veine fémorale a doublé sous l'action de 2 mg de yobyrine injectés pour la première fois et a même presque triplé sous celle de la même dose administrée pour la deuxième fois, et cela alors que la pression artérielle s'était, par suite surtout de cette augmentation du débit veineux, abaissée de 34 mm Hg dans le premier cas, de 42 mm dans le second. Dans la deuxième expérience, l'écoulement veineux a, sous l'action de la même dose, à peu près sextuplé malgré une hypotension concomitante qui a abaissé la pression artérielle de 104 à 77, soit de 27 mm Hg au-dessous de son niveau initial.


1
1
10
8
2
10
8
2
1
12
10
8

LÉGENDES DES FIGURES.

Fig. 1. — Chien de 15 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisé au cou, soumis à la respiration artificielle et ayant reçu, pour rendre son sang incoagulable, une injection intraveineuse de 10 mg de polyanétholsulfonate de sodium par kilogramme. 1re ligne : temps en secondes; 2e et 4e lignes : enregistrement du débit veineux de la veine fémorale de la patte postérieure droite, au moyen d'un compteur de débit du type Condon; 3e et 5e lignes : variations de la pression carotidienne enregistrées par le manomètre à mercure. Aux points marqués par chacune des deux flèches, on a injecté, dans une ramification de l'artère fémorale de la patte postérieure droite, 2 mg de yobyrine (préparée par Mendlik et Wibaut) dissoute, après salification par la quantité calculée d'acide chlorhydrique, dans 2 ml d'eau bidistillée. Tracé reproduit en grandeur naturelle.

Fig. 2. — Chienne de 13 kg se trouvant dans les mêmes conditions expérimentales que le Chien de la première expérience. Au point marqué par la flèche, on a injecté, comme dans cette première expérience, 2 mg de yobyrine de Mendlik et Wibaut. Tracé reproduit en grandeur naturelle.

On peut donc tenir pour acquis que si la yobyrine perd le pouvoir sympathicolytique majeur de la yohimbine, elle conserve l'action vaso-dilatatrice de cette dernière.

(1) F. MENDLIK et J. P. WIBAUT, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 50, 1931, p. 91.
(2) B. WITKOP, *Liebig's Ann. Chem.*, 554, 1943, p. 83.
(3) F. MULLER, *Arch. internat. Pharmacodyn.*, 17, 1901, p. 81.
(4) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 2074.
(5) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 387.
(6) SCHILF, *Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol.*, 126, 1927, p. 38.
(7) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 880.

VIROLOGIE. — *Étude microcinématographique en contraste de phase des effets toxiques des virus de la grippe sur les leucocytes de cobayes neufs ou immunisés.* Note de MM. **Cyr Voisin**, **Guy Martin**, Mlle **Colette Aerts** et M. **Charles Gernez-Rieux**. présentée par M. Albert Policard.

L'observation microcinématographique en contraste de phase de l'exsudat par injection intra-péritonéale (Cobaye) de virus de la grippe, révèle des modifications cinétiques et morphologiques des polynucléaires neutrophiles et des macrophages. Cet effet ne s'observe pas avec des particules virales inactivées par chauffage 30 mn à 56°; il est atténué avec des animaux préalablement immunisés.

Nous avons appliqué l'observation microcinématographique en contraste de phase à l'étude du comportement des leucocytes de l'exsudat péritonéal provoqué, chez le Cobaye, par l'injection intra-péritonéale de virus de la grippe.

Technique expérimentale. — Les animaux utilisés sont des cobayes albinos d'un poids moyen de 300 g. Les suspensions de virus grippaux (souches A-PR 8, A'FM et B Lee) sont obtenues par inoculation de l'œuf de poule embryonné (inoculum de 0,25 ml d'une dilution à 10^{-5} d'une suspension titrant 1/640 à 1/1280 en hémagglutination). Chez les cobayes neufs, le virus est utilisé en milieu allantoïque, et inoculé sous un volume de 3 ml, à raison de 1920 unités hémagglutinantes par animal. La vaccination des animaux est réalisée par injection sous-cutanée, à trois reprises, de suspensions allantoïques de virus vivants additionnés d'adjuvant de Freund. Chez les cobayes préalablement vaccinés, le virus est inoculé à la même dose et sous le même volume, mais en suspension en milieu de Hanks, pour éviter les effets d'une éventuelle sensibilisation de l'animal aux protéines du liquide allantoïque.

Un premier lot groupe 20 animaux témoins qui ont reçu du liquide allantoïque non infecté provenant d'œufs de poule incubés 12 jours à 36°. Un second lot a reçu du virus grippal en milieu allantoïque : souche A-PR 8 (13 animaux), souche A'FM (17 animaux), souche B Lee (17 animaux). Un troisième lot a été inoculé avec une suspension virale inactivée par chauffage 30 mn à 56° (souche A-PR 8 : 3 animaux; souche B Lee : 11 animaux). Enfin, un quatrième lot de sept animaux, préalablement immunisés vis-à-vis de la souche B Lee, a reçu le virus grippal B Lee en suspension en milieu de Hanks.

La récolte de l'exsudat péritonéal est effectuée 18 h après l'injection intra-péritonéale. Les préparations sont immédiatement placées en chambre microcinématographique C. Zeiss, réglée à 37°.

Premier lot : Animaux témoins. — Après injection du liquide allantoïque non infecté, l'exsudat péritonéal, peu abondant, contient de nombreux éléments cellulaires de mobilité et de morphologie normales. Les poly-

nucléaires neutrophiles sont d'une plasticité remarquable et se déplacent rapidement dans le champ microscopique. Les organites intra-cellulaires sont animées de mouvements incessants. Cet aspect correspond aux descriptions de A. Policard et A. Collet (7).

Les polynucléaires éosinophiles sont rares et très mobiles. Les cellules mononucléées, grossièrement triangulaires, apparaissent animées de mouvements réguliers et amples, et leur structure interne est normale.

Deuxième lot : Exsudats provoqués par les virus de la grippe. — Les trois souches de virus utilisées entraînent des modifications cinétiques et morphologiques comparables, plus marquées toutefois avec la souche B Lee.

Les polynucléaires neutrophiles sont ramassés sur eux-mêmes et ont perdu leur souplesse et leur plasticité habituelles. Leur mobilité est très perturbée, souvent limitée à un mouvement de rotation sur place; les voiles hyaloplasmiques ne forment plus qu'une mince frange qui se déplace le long du bord cellulaire. La structure interne est profondément modifiée : il existe de multiples vacuoles de petite taille, secondaires, pour le plus grand nombre, à une pinocytose anormalement active. Les granulations spécifiques sont moins nombreuses; on observe, par contre, des formations arrondies, denses, plus volumineuses que les granulations habituelles : leurs signification ne peut être actuellement précisée.

Les cellules mononucléées présentent des altérations comparables : aspect massif, inhibition de la migration, vacuolisation intense.

De nombreuses cellules mortes sont visibles : elles ont un aspect figé, tout mouvement interne ayant cessé. Leur noyau est homogénéisé.

Les polynucléaires éosinophiles, par contre, sont de morphologie et de mobilité normales, et contrastent, par l'activité de leurs déplacements, avec les polynucléaires neutrophiles et les macrophages immobilisés.

Troisième lot : Exsudats provoqués par les virus préalablement inactivés par chauffage. — Aucune des modifications que nous venons de décrire n'est constatée. La mobilité et la morphologie cellulaires sont comparables à celles des animaux témoins.

Quatrième lot : Exsudats provoqués par le virus grippal chez les animaux immunisés. — Les cellules phagocytaires sont protégées contre l'action toxique des particules virales. Cette protection est totale chez deux animaux dont la réaction de Hirst est positive à 1/640 et à 1/1280 : la mobilité et la morphologie de leurs polynucléaires neutrophiles et de leurs macrophages sont normales.

Chez cinq autres animaux, la protection n'est que partielle : on note en effet la présence de cellules vacuolaires, aux mouvements ralentis, aspect rappelant, à un moindre degré, les observations effectuées chez l'animal non immunisé. Chez ces animaux, la réaction de Hirst était positive à 1/1280 dans deux cas, et positive respectivement à 1/640, 1/320 et 1/160 dans les trois autres cas.

Discussion. — La phagocytose du virus grippal a été démontrée par la technique des anticorps fluorescents ([1]), ([5]). On sait que la pénétration intra-leucocytaire du virus est suivie d'une diminution de l'activité phagocytaire de la cellule ([6]), ([3]) et d'une diminution de la glycolyse anaérobie ([3]), qui peuvent être rapprochées de l'action favorisante du virus grippal vis-à-vis des infections microbiennes ([2]).

La microcinématographie en contraste de phase révèle de nouveaux aspects de l'action toxique du virus grippal sur les cellules phagocytaires. Cette action est élective : elle s'exerce sur la mobilité et la morphologie des polynucléaires neutrophiles et des macrophages dont l'atteinte contraste avec l'intégrité des polynucléaires éosinophiles. L'immunisation préalable réduit cet effet toxique.

Il est possible que ces constatations puissent servir de base à une nouvelle méthode d'appréciation de l'immunité antigrippale.

([1]) A. V. Boand, J. E. Kempf et R. J. Hanson, *J. Imm.*, 79, 1957, p. 416-421.

([2]) S. Bordet et L. Quersin-Thiry, *Ann. Inst. Past.*, 81, 1951, p. 394-406; 84, 1953, p. 695-702.

([3]) T. N. Fischer et H. S. Ginsberg, *Virology*, 2, 1956, p. 637-655 et 656-664.

([4]) H. S. Ginsberg et J. R. Blackmon, *Virology*, 2, 1956, p. 618-636.

([5]) R. J. Hanson, J. E. Kempf et A. V. Boand, *J. Imm.*, 79, 1957, p. 422-427.

([6]) D. J. Merchant et H. R. Morgan, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 74, 1950, p. 651-653.

([7]) A. Policard et A. Collet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 861-863.

(*Institut Pasteur de Lille.*)

La séance est levée à 15 h. 45 m.

R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 9 DÉCEMBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur PAUL LEBEAU, par M. GEORGES CHAUDRON.

Le 18 novembre 1959, notre confrère **PAUL LEBEAU** s'est éteint dans sa maison de Massy, après une longue maladie. Depuis près de deux ans, son état de santé ne lui permettait plus d'assister aux réunions de notre Compagnie, et il en éprouvait un vif chagrin. Comme il l'avait désiré, ses obsèques ont eu lieu en présence seulement de quelques personnes de son entourage et de sa famille.

Né le 19 décembre 1868 à Bois-Commun dans le Loiret, Paul Lebeau était ancien élève de l'École de Physique et de Chimie industrielle de la Ville de Paris. Sauf un court passage à la Sorbonne, comme maître de conférences de Chimie minérale, il a parcouru toute sa carrière universitaire à la Faculté de Pharmacie de Paris où il a été successivement préparateur, agrégé de Chimie et Toxicologie, professeur de Toxicologie et enfin professeur de Pharmacie chimique. Il a été élu à l'Académie des Sciences en 1937, il succédait à Henry Le Chatelier.

Aussitôt après sa sortie de l'École de Physique et de Chimie, Paul Lebeau devint préparateur d'Étard qui était professeur de Chimie dans cette école. De là il fut nommé à l'École de Pharmacie comme préparateur de Henri Moissan. Ce changement fut décisif dans la carrière de Paul Lebeau. Durant 17 ans, il apporta son concours le plus entier et le plus dévoué à son maître. Il travaillait personnellement et dirigeait également les travaux de nombreux collaborateurs. Pendant cette époque, Paul Lebeau fournit un travail opiniâtre et il a rendu ainsi un très grand service à la Chimie française en apportant à Moissan une aide technique et scientifique qui permit à celui-ci de faire en peu d'années des découvertes d'une importance fondamentale dans les principaux domaines de la Chimie minérale.

Paul Lebeau trouvait encore le temps de poursuivre, souvent à des heures très tardives, des travaux personnels et c'est ainsi qu'il découvrit une

méthode de préparation du glucinium qui lui permit d'obtenir cet élément à un degré de pureté élevé et de connaître enfin les propriétés de ce métal.

Une fois en possession de ce glucinium, Paul Lebeau entreprit une étude systématique de ses composés. Il isola des corps nouveaux et en particulier un carbure de glucinium analogue au carbure d'aluminium. Il prépara le fluorure et l'iodure de glucinium. Avec les fluorures alcalins, il aboutit à la préparation d'un bain d'électrolyse fusible à une température relativement basse et il put indiquer ainsi une méthode pratique pour la préparation électrolytique du glucinium.

Nous devons à Paul Lebeau des recherches fort importantes sur les arséniures et antimoniures métalliques. Il montre que l'attaque de l'arséniure de calcium par l'eau constitue un mode de préparation de l'arséniure d'hydrogène aussi simple que celui de l'acétylène à partir du carbure de calcium.

Dans ses recherches sur les arséniures métalliques, Lebeau fait preuve d'une habileté expérimentale remarquable; il combine des techniques extrêmement variées, il opère soit à des températures relativement basses pour lesquelles il utilise l'ammoniac liquide, soit à des températures très élevées dans le four électrique.

L'importance des recherches de Lebeau sur les siliciures est encore plus grande; sa découverte des différents siliciures de fer est restée classique. Il a étendu ses études sur les siliciures à beaucoup d'autres métaux que le fer. A ses travaux sur le silicium se rattache la découverte de nouveaux composés dont l'existence établit une liaison étroite entre les composés du silicium et ceux du carbone. C'est ainsi qu'en fractionnant par distillation le gaz liquéfié qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de magnésium, il a isolé un nouveau corps, le silico-éthane. A son époque, cette réaction fut considérée comme l'un des points les plus intéressants de la chimie du silicium.

Paul Lebeau a apporté une contribution tout à fait remarquable dans le domaine de l'analyse des mélanges gazeux. C'est en particulier en collaboration avec l'un de ses élèves, André Damiens, qu'il établit une méthode nouvelle et très élégante pour déterminer qualitativement et quantitativement la composition des mélanges d'hydrogène et de carbures. Des chimistes tels que Bunsen et Berthelot avaient échoué dans leurs tentatives pour résoudre ce problème. Paul Lebeau a réussi le premier l'analyse complète et exacte de ces mélanges gazeux; il a appliqué ensuite cette méthode à l'étude des carbures d'hydrogène obtenus par action de l'eau sur les carbures de thorium et d'uranium.

Peu de temps avant la guerre de 1914, Paul Lebeau poursuivait une étude sur les poids atomiques de l'uranium. Il met au point un procédé absolument précis pour la détermination de ce poids atomique. Il étudie à cette occasion de nombreux composés de l'uranium et il établit la véritable formule du carbure d'uranium.

A la déclaration de la guerre, Paul Lebeau se met à la disposition de la Défense Nationale; il s'occupera de la question si grave des gaz asphyxiants; ce procédé d'attaque était venu surprendre nos troupes complètement démunies de moyens de protection. Il fut chargé de l'étude de toutes les mesures défensives contre les gaz. Pour ce travail, il dirige une nombreuse équipe de chimistes et grâce à ses qualités exceptionnelles de chef et de savant, les recherches aboutissent rapidement : en particulier, il mit complètement au point la préparation des charbons qui permettaient l'absorption des gaz toxiques; des masques comportant un système de filtration très efficace furent adoptés par nos troupes et également par celles des puissances alliées. Un grand danger était écarté. Grâce à son activité et à sa science, Paul Lebeau sut maintenir pendant toute la durée des hostilités une avance certaine dans nos moyens de protection.

Après la guerre, Paul Lebeau reprit des travaux de première importance. Il entreprit à nouveau des recherches sur le fluor et ses composés qu'il fit en grande partie avec son collaborateur A. Damiens. Les recherches dans ce domaine étaient gênées par les difficultés matérielles très grandes que présentait la préparation du fluor. Les essais poursuivis en vue d'instituer une méthode pratique dans de nombreux laboratoires étrangers n'avaient pas abouti. Paul Lebeau, à la suite d'une étude systématique, a précisé les conditions qui ont permis de mettre au point une nouvelle technique pour la préparation de ce gaz et celle-ci est devenue industrielle. Les propriétés du fluor ont pu ainsi être étudiées dans de nombreux laboratoires et il en est résulté des applications du fluor dans les domaines les plus variés.

En cherchant à établir le rendement de l'appareil dans la préparation du fluor, Paul Lebeau avait reconnu avec Damiens dans le mélange gazeux qui se dégage au début de l'électrolyse, la présence d'un constituant doué de propriétés particulières, qui le différenciait nettement de l'ozone et du fluor; c'est ainsi qu'il fit la découverte d'un composé extrêmement important, le fluorure d'oxygène. Sa découverte inattendue apportait une précieuse et très intéressante contribution à l'étude des propriétés générales du fluor.

Les découvertes de Paul Lebeau dans les méthodes analytiques des mélanges gazeux le conduisirent également à étudier la composition des gaz produits au cours de la pyrogénation des combustibles. Ce fut un travail considérable dont les conséquences pratiques furent particulièrement nombreuses et qui a servi de modèle à beaucoup d'études semblables. Chaque type de combustible était défini par une courbe qui indique la composition des mélanges gazeux en fonction de la température de pyrogénation.

Comme préparateur de Henri Moissan, Paul Lebeau avait participé très activement à la découverte du four à arc qui a eu tant de conséquences dans le domaine des hautes températures et de leurs applications indus-

trielles. Il était resté convaincu que le domaine des hautes températures constituait l'une des branches les plus intéressantes de la Chimie minérale et que celle-ci devait se développer sans cesse pour apporter son concours à la plupart des grandes réalisations techniques. En 1921, il organise une commission qui fut appelée « Comité des hautes températures », dans lequel il s'agissait d'aider les physiciens et les chimistes qui désiraient faire des recherches dans ce domaine. Il décida à cette époque la publication d'un premier livre : *Fours électriques et Chimie* qui fut rédigé par les Membres du Comité. Certains articles étaient nettement en tête du progrès scientifique. Qu'il me suffise de citer ceux qui furent écrits par notre confrère Ribaud sur les nouvelles méthodes pyrométriques et sur le chauffage par induction. Les Membres de ce Comité, auxquels se joignirent bien d'autres chercheurs, n'ont cessé d'apporter des développements aux différents programmes qui furent proposés par Paul Lebeau. C'est seulement en 1956 qu'il abandonna la présidence de cette Commission des hautes températures où il avait montré encore une fois ses grandes qualités d'animateur et de savant.

Durant les différentes étapes de sa carrière universitaire, Paul Lebeau s'imposa en effet comme un incomparable chef d'école. De nombreux chimistes français et étrangers de grande renommée ont été ses élèves; je rappellerai seulement les noms des chimistes allemands Hönigschmid et Stock, des français Hackspill, Jolibois, Damiens, Picon, Trombe.

Comme professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris, il est l'auteur d'un remarquable Ouvrage : *Traité de Pharmacie chimique*, auquel il a associé des chimistes éminents tels que Courtois, Janot, Guérin. Ce traité se trouve dans les bibliothèques scientifiques du monde entier.

L'heure de la retraite ne sonna jamais pour Paul Lebeau. Comme professeur honoraire il continua, jusqu'à ses dernières années, à diriger un important laboratoire et à former des élèves.

Avec Paul Lebeau disparaît un grand chimiste, un animateur incomparable et un parfait serviteur de son pays. Il laisse aux jeunes un magnifique exemple. Ses amis se souviendront également de son extrême bonté.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. GEORGES CHAUDRON signale la présence de M. FAZLOLLAH CHIRVANI, Professeur à la Faculté des sciences de Téhéran. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. MARCEL DELÉPINE fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. MARC JULIA intitulé : *Mécanismes électroniques en Chimie organique*, dont il a écrit la *Préface*.

M. HUGH LATIMER DRYDEN, élu Correspondant pour la Section de Mécanique, exprime ses remercîments à l'Académie et lui envoie une collection de tirages à part de ses travaux d'Aérodynamique.

Sir GAVIN DE BEER adresse en hommage à l'Académie les deux fascicules suivants : 1° *Darwin's Journal*; 2° *Some unpublished letters of Charles Darwin*.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Laboratoire Arago. *Hydrobiologie de la Corse*, par EUGÈNE ANGELIER et collaborateurs.

2° Service de Géologie et de Prospection minière de l'Afrique Occidentale française. *Carte géologique de reconnaissance de l'A. O. F. Feuille Mopti-Est*, et *Notice explicative*, rédigée par GUY PALAUSI.

RENOUVELLEMENT ANNUEL DU BUREAU ET DES COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

M. LOUIS HACKSPILL est élu vice-président pour l'année 1960 par la majorité absolue des suffrages exprimés.

MM. ALBERT CAQUOT et GABRIEL BERTRAND sont réélus Membres des Commissions administratives par l'unanimité des suffrages exprimés.

DÉLÉGATIONS.

Sur la proposition du Comité National des Recherches spatiales, la délégation française au **Premier Symposium international des Recherches spatiales** qui aura lieu à Nice, du 11 au 15 janvier 1960, est ainsi composée :

M. **Maurice Roy**, membre de l'Académie, chef de la délégation; MM. **André Danjon**, membre de l'Académie, **Pierre Auger**, **Jacques-Émile Blamont**, **Edmond Brun**, **Jean-François Denisse**, **Charles Fehrenbach**, **Jean-Maurice Guérin**, **Jean Kowalevsky**, **Henri Le Boiteux**, **Pierre Marzin**, **Paul Müller**, **Jean Rösch**.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *La métrique de Stieltjes.*
Note de M. **Arnaud Denjoy.**

Génération d'une métrique de Stieltjes. Sa décomposition en la somme d'une métrique croissante et d'une métrique décroissante. Métrique dépendant d'un paramètre.

Métrique donnée M, engendrant une intégrale I, qui est en même temps une fonctionnelle linéaire W; fonctionnelle donnée W_0, définissant une métrique M, d'où résulte une intégrale I, elle-même fonctionnelle W, normalement plus générale que W_0 : tels sont les cycles dont chaque étape a son terrain propre, et à distinguer nettement. La confusion des idées, la répugnance ou l'inaptitude à mettre en lumière leurs différences, ne certifient pas de posséder en don l'esprit de synthèse.

La métrique et l'intégrale de Stieltjes offrent des ressources trop souvent méconnues, particulièrement des physiciens, qui pouvaient en tirer grand parti.

Dans cette Note, j'étudierai, pour les espaces quelconques U, mais particulièrement cartésiens U_r, la métrique-ν *relative* (prenant les deux signes), déterminant une métrique-μ *absolue*, et non nulle dans U_r sur des ensembles de mesure euclidienne nulle, ce qui caractérise une métrique de Stieltjes.

Dans mes *Leçons sur le calcul des coefficients des séries trigonométriques* (désigné abréviativement par CCST) je traite au chapitre VIII (4e partie, 1er fascicule, p. 392-481) de la métrique (p. 392-404), de l'intégrale dans le cas de la sommabilité-μ (p. 404-440), enfin des totales intégrant les fonctions non sommables (p. 440-481). *La définition de la mesure doit précéder celle de l'intégrale* (p. 416). Intégrer $f\,d\nu$ sur E n'a pas plus de sens si l'on ne connaît pas la loi de mesure-ν que si l'on ignore la fonction de point à intégrer f.

Je suppose connus et admis les postulats (M), (D), (A) énoncés et commentés p. 396 et suivantes.

Pour définir $\nu(E)$ j'ai supposé (p. 397) U divisé en deux parties U^1, U^2, où respectivement $\nu(E)$ est constamment non négative, constamment non positive. Dès lors, si $\nu_1(E) = \nu(E.U^1)$, $\nu_2(E) = -\nu(E.U^2)$, $\nu(E) = \nu_1(E) - \nu_2(E)$, $\nu_1(E)$ et $\nu_2(E) \geqq 0$; $\mu(E) = \nu_1(E) + \nu_2(E)$ sera la mesure *absolue* de E; $\nu_1(E)$ et $-\nu_2(E)$ sont le *maximum* et le *minimum* des $\nu(E')$ pour les $E' \subset E$.

$\nu_1(E) = \nu(E)$ sur U^1, $= 0$ sur U^2; $\nu_2(E) = 0$ sur U^2, $= -\nu(E)$ sur U^2. La donnée de $\nu_1(E)$ et de $\nu_2(E)$ équivaut à celle de $\nu(E)$ si les deux premiers

nombres sont finis. Ils peuvent être infinis, ν (E) étant néanmoins fini. Aussi, à l'inverse de ce qui précède, doit-on, de ν(E) donné, déduire U^1 et U^2.

Soit H un champ où ν (E) est borné. Soient E et E′ deux ensembles inclus dans H avec $\nu(E) > \nu_1(H) - \varepsilon$, $\nu(E') > \nu_1(H) - \varepsilon'$. On en conclut $\nu(E.E') > \nu_1(H) - \varepsilon - \varepsilon'$. Sinon, on aurait $\nu(E - E.E') > \varepsilon'$ et $\nu(E + E') > \nu_1(H)$.

Soit $\varepsilon_n > 0$ et $\Sigma\varepsilon_n < \nu_1(H)$, $\nu(E_n) > \nu_1(H) - \varepsilon_n$. L'ensemble H^1, plus petite limite au sens de Borel de la suite E_n, soit $H^1 = \sum_p \prod_{n>p} E_n$ vérifie $\nu(H^1) = \nu_1(H)$; si $F_n = H - E_n$, $\nu(F_n) < -\nu_2(H) + \varepsilon_n$; $H^2 = \underline{\lim} F_n$ vérifie $\nu(H^2) = -\nu_2(H)$; $h = H - H_1 - H_2$ donne $\mu(h) = 0$; $H.U^1$ et $H.U^2$ ne diffèrent de H^1 et de H^2 que par des ensembles de mesure-μ égale à zéro.

Si, E étant variable dans H, ν (E) tend vers $\nu(H^1)$ [aussi bien vers $\nu(H^2)$], E tendra en mesure vers H^1, en ce sens que $\nu(E - E.H^1)$ et $\nu(H^1 - E.H^1)$ (et même μ remplaçant ν) tendent vers zéro.

Si U est la somme d'une infinité dénombrable d'ensembles H_n sur chacun desquels ν (E) est borné, les partitions $H_n^1 + H_n^2 + h_n$ étant faites, $\mu(\Sigma h_n) = 0$; U^1, U^2 n'étant déterminés qu'à des ensembles de mesure-μ égale à zéro près, sont définis par ΣH_n^1 et se partageant ΣH_n.

Il en sera ainsi avec les espaces cartésiens U_r quand ν (E) est borné à distance finie. Et particulièrement si ν (E) peut être ramené à la mesure euclidienne d'ordre r par $\nu(E) = \int_E \varphi(X)\, dX$, $\varphi(X)$ étant sommable dans U_r à distance finie. Alors immédiatement, U^1 et U^2 sont respectivement les ensembles $\varphi(X) > 0$, $\varphi(X) < 0$, indifféremment accrus des points où $\varphi = 0$.

Nous dirons que, dans U^r, ν (E) est *réductiblement bornée*, si quel que soit l'ensemble parfait P, l'ensemble K (P) des points de P au voisinage desquels ν (E) est non borné sur P, est non dense sur P (quand il existe). Si ϖ est une portion de P disjointe de K (P) (qui est fermé), ν (E) est borné pour les ensembles E inclus dans ϖ. Si K (P) possède un point interne à ϖ' portion de P (ce point est à distance positive de $P - \varpi'$), ν (E) est non borné sur ϖ'.

K (P) — P se décompose en une infinité dénombrable de portions ϖ. On résout la division de chacune en ϖ^1 et ϖ^2. Si P′ est le noyau parfait de K (P), K (P) — P′ est dénombrable. Chacun de ses points, susceptible d'avoir une mesure-ν non nulle sera, s'il en est ainsi, classé selon le signe de ν pour ce point dans U_r^1 ou dans U_r^2. Les raisonnements utilisés pour la totalisation dans U^1 montrent qu'une infinité dénombrable d'opérations donnera U_r^1 et U_r^2.

Ce cas se présentera dans U_1, mais sous la forme d'un problème tout résolu, si, $\varphi(x)$ étant totalisable (simplement tout au moins) $\nu(E) = T(\varphi, E)$, quand cette totale a un sens. Il en est toujours ainsi quand E est un intervalle ab. Si $\varphi(x)$ est la dérivée seconde symétrique de $G(x)$, $G'(x)$ existe sauf sur un ensemble η non dense et de mesure nulle, quand $\tau_{2.s}(\varphi, a, b)$ (CSST, p. 392) fait appel aux neuf opérations); τ n'existe que si a et b sont étrangers à η; $\tau_{2.s}(\varphi, E)$ sera ν(E) chaque fois que cette totale spéciale existe. Dans tous ces cas, U_1^1 et U_1^2 sont les ensembles où respectivement $\varphi(x) \geqq 0$ et $\varphi(x) \leqq 0$.

Génération d'une mesure-ν (E) *dans* U_r *à partir de la mesure des intervalles.* — Introduisons les termes et notations suivants : $A(a_i)$ et $B_i(b_i)$ $(i = 1, \ldots, r)$, si $b_i - a_i = l_i > 0$, sont les *extrémités* : du *segment* [AB],

$a_i \leqq x_i \leqq b_i$; du *semi-segment inférieur* (s. s. i.) [AB), $a_i \leqq x_i < b_i$; du *semi-segment supérieur* (AB], $a_i < x_i \leqq b_i$; de l'intervalle (AB), $a_i < x_i < b_i$.

A′ (a'_i) tendant vers A et B′ (b'_i) vers B, contenons B′ dans [AB). Si A′ est dans (AB) ($a'_i > a_i$), [A′B′) tend vers (AB), en ce sens que l'ensemble des points finissant par être et rester dans [A′B′) est identique à (AB). Si A est dans (A′B′) ($a'_i < a_i$), (A′B′), comme d'ailleurs [A′B′), tend vers [AB).

Si s et s' sont des s. s. i., il en est de même de $s.s'$. En partageant s par les variétés $x_i = a'_i$ traversant s, on met $s - s.s'$ sous forme d'une réunion de s. s. i. disjoints.

Supposons ν ([AB)] donné pour tous les s. s. i. inclus dans H = [CD) d'extrémités C (c_i), D (d_i), et ν vérifiant la condition (Y) : s et les s_k, ceux-ci disjoints, étant des s. s. i., l'égalité $s = \Sigma s_k$ entraîne $\nu(s) = \Sigma\nu(s_k)$. Selon la métrique *jordanienne*, si e et e' sont deux ensembles disjoints composés chacun de s. s. i., $\nu(e + e') = \nu(e) + \nu(e')$. Par des variétés $x_i = a_i^k$, avec $0 < a_i^{k+1} - a_i^k < \omega$ ($a_i^0 = c_i$, $a_i^{n_i} = d_i$) nous décomposons H en une famille $\Phi(\omega)$ de s. s. i. disjoints s. Grâce à (Y), les résultats énoncés ci-après sont indépendants de la composition des $\Phi(\omega)$. On donnera à ω une suite de valeurs ω_n décroissant à zéro, et l'on supposera que les points subdivisionnaires a_i^k de $\Phi(\omega_n)$ se trouvent parmi ceux de $\Phi(\omega_{n+1})$. Tout ensemble $e(\omega_n)$ composé de s. s. i. de $\Phi(\omega_n)$ est un $e(\omega_{n+p})$. Dans $\Phi(\omega)$, nous distinguons $\Phi^1(\omega)$ et $\Phi^2(\omega)$, respectivement formés des s où $\nu(s) > 0$ et $\nu(s) < 0$; $\nu(\Phi^1) + \nu(\Phi^2) = \nu(\mathrm{H})$. Nous supposons $\nu(\Phi^1)$ et $-\nu(\Phi^2)$ bornés. Soit Φ la famille des s appartenant à l'une au moins des $\Phi(\omega_n)$.

Borel, introduisant l'additivité complète des mesures bornées, couvre un ensemble ouvert O avec des s de Φ disjoints, un ensemble fermé F avec un nombre fini de s de $\Phi(\omega_n)$, n croissant. Il a $\nu(\mathrm{O})$, $\nu(\mathrm{F})$, puis $\nu(\mathrm{F}_\sigma)$, $\nu(\mathrm{G}_\delta)$, etc. Un ensemble de mesure-μ nulle est couvert par des s des $\Phi_{n+p}(p > 0)$, tels que $\Sigma|\nu(s)| < \omega_n$. Un ensemble E est mesurable-ν s'il est la somme (ou l'excès) d'un F_σ (d'un G_δ) et d'un (sur un) ensemble de mesure-μ égale à zéro.

En séparant les s de $\Phi^1(\omega_n)$ des s de $\Phi^2(\omega_n)$, Borel obtient $\nu_1(\mathrm{E})$, $\nu_2(\mathrm{E})$; $\Phi^1(\omega_n)$ tend en mesure-μ vers H^1 et $\Phi^2(\omega_n)$ vers H^2, n croissant.

Utilisant les résultats de mon étude portant sur le théorème de Vitali, je considère la famille des s. s. i. *réguliers* s inclus dans H, soit ω leur côté. Relativement à cette famille, la dérivée en un point X de la fonction d'ensemble $\nu(\mathrm{E})$, ou ν_1, ou ν_2, par rapport à la fonction d'ensemble $\mu(\mathrm{E})$ est, si elle existe, la limite $\varphi(\mathrm{X})$, φ_1, φ_2 du rapport $\nu(s)/\mu(s)$, ... pour les s contenant X et ω tendant vers zéro.

D'après $0 \leqq (\nu_1$ et $\nu_2)$ et $\nu_1 + \nu_2 = \mu$, d'une part $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$, φ_1, φ_2 existent sur une plénitude-μ et $0 \leqq (|\varphi|, \varphi_1, \varphi_2) \leqq 1$, d'autre part $\nu(\mathrm{E}) = \int_{\mathrm{E}} \varphi(\mathrm{E})\, d\mu$, ... Il suffit d'appliquer ces formules à $\mathrm{E} = \mathrm{H}^1$ et $\mathrm{E} = \mathrm{H}^2$, pour trouver : sur H^1, $\varphi = \varphi_1 = 1$, $\varphi_2 = 0$; sur H^2, $\varphi = -\varphi_2 = -1$, $\varphi_1 = 0$, le tout sauf au plus en un ensemble η de points X, avec $\mu(\eta) = 0$.

La fonction auxiliaire de Stieltjes. — Cette fonction m (X) du point X (x_i) appartenant à U_r, donne immédiatement toutes les mesures $\nu([AB)]$. Désignons par $\sigma(OX)$ le s. s. i. dont O et X sont deux sommets opposés (extrêmes, seulement si tous les x_i sont de même signe). m (X) et $\nu[\sigma(OX)]$ sont liés par la relation $m(X) = (\Pi\varepsilon_i)\,\nu[\eta(OX)]$, où $\varepsilon_i^2 = 1$, $\varepsilon_i x_i > 0$. Connaissant la fonction m (X), on en déduit, par une somme de 2^r termes et quel que soit le s. s. i. [AB) :

$$\nu([AB)) = \Delta(m, [AB)) = \Sigma(-1)^{\Sigma\theta_i} m(b_1 - \theta_1 l_1, \ldots, b_r - \theta_r l_r) \qquad (\theta_i = 0 \text{ ou } 1).$$

Donc la connaissance de m (X) dans H = [CD), si tous les c_i sont négatifs et tous les d_i positifs, suffit pour déterminer, par génération borélienne, ν(E) dans H, quand ν y est bornée. On a de même ν_1(E), ν_2(E), μ(E), auxquels correspondent les fonctions m_1(X), m_2(X) et

$$M(X) = m_1 + m_2 = (\Pi\varepsilon_i)\,VT[m(X)],$$

VT = variation totale de m(X) sur $\sigma(OX)$; $m(X) = m_1(X) - m_2(X)$; m_1(X) et m_2 croissent (ne décroissent pas) avec chacun des x_i séparément; $dm\,(X)/dM\,(X) = dm_1/dM = 1$ sur H^1, $= -dm_2/dM = -1$ sur H^2, sauf sur un ensemble η, avec $\mu(\eta) = 0$. La dérivation s'opère avec les s réguliers. Si $X'(x'_i)$ tend vers $X(x_i)$ du côté des x_i négatifs $(x'_i < x_i)$ pour $i = 1, \ldots, r$, $\sigma(OX')$ tend vers $\sigma(OX)$. Dès lors

$$m(X) = m(X-0) = m(x_1 - 0, \ldots, x_r - 0).$$

Car ν(E), borné dans H, y présente le caractère d'additivité complète. Aussi la connaissance de m (X) sur un ensemble dénombrable partout dense dans H suffirait à y déterminer m(X) et ν(E).

Si ν(E) est non borné dans H au voisinage de l'ensemble fermé F, et si ν(E) est connu dans H — F, on retranche de m(X) la fonction m'(X) correspondant à $\nu'(E) = \nu(E)$ dans H — F et $\nu'(E) = 0$ sur F. A la fonction $m - m'$, si sa variation totale dans H (ou sauf aux abords d'une partie F′ de F) est finie, on applique la génération borélienne, qui donnera ν(E) sur F (ou sur F′ — F). Mais les circonstances varient et rien de général ne peut être affirmé.

Nous dirons que [AB) est un semi-segment inférieur *dégénéré* si au moins un l_j est nul, les autres l_k restant positifs. [AB) est alors $x_j = a_j = b_j$; $a_k \leqq x_k < b_k = a_k + l_k$; $\nu([AB))$ peut ne pas être nul. Il est la limite de $\nu([AB'))$ si B′ est $(a_j + \eta_j, b_k)$ les η_j positifs tendant indifféremment vers zéro.

Le point A possède la mesure-ν limite de celle du semi-segment [AB′) si $b'_i = a_i + \eta_i (i = 1, \ldots, r)$. Cette mesure peut être non nulle pour une infinité dénombrable au plus de points A. Quand, X passant en A, x_i franchit la valeur a_i, m (X) subit ou non une discontinuité selon que la mesure-ν du semi-segment dégénéré $x_i = a_i$, $0 \leqq \varepsilon_q x_q < \varepsilon_q a_q (q = 1, \ldots, r$ sauf $q = i)$ est différente de zéro ou nulle. Les a_i tels que la mesure-μ de la section $\lambda_i([CD), a_i)$ de [CD) par $x_i = a_i$ soit non nulle forment un ensemble

dénombrable α_i^p; $m(X)$ est continu aux points X dont toutes les coordonnées diffèrent des α_i^p.

Dans λ_i retenons l'ensemble $\lambda'_{i,p}$ des points dont tout voisinage $(x_i = \alpha_i^p, |x_q - a_q| < \eta)$ a une mesure-μ positive. Soient :

$$J_0 = \sum_i \sum_p \lambda'_{i,p}; \qquad \nu^0(E) = \nu(E) \quad \text{sur } J_0; \qquad \nu^0(E) = o \quad \text{sur } [CD) - J_0,$$
$$m^0(X) = (\Pi\varepsilon_i)\nu^0[\sigma(OX)]; \qquad m(X) - m^0(X) \text{ est continu.}$$

Si l'on change le système omnirectangle des plans de coordonnées, il est à remarquer que, sauf pour un ensemble dénombrable de directions de ces plans, J_0 se réduit aux points A_m pour lesquels $\nu(A_m) \neq o$.

Considérons comme étant la dérivée, les dérivés extrêmes, de $F(X)$ par rapport à X au point X_0, la limite, les limites extrêmes, de $\Delta(F, s)/s$, s étant un segment *régulier* contenant X_0 et dont le côté tend vers zéro; $m^0(X)$ a la dérivée zéro sur une plénitude euclidienne de [CD); $m(X) - m^0(X)$, dont la variation totale dans [CD) est finie, possède une dérivée finie sur une plénitude, et aussi, dans le cas le plus général, la dérivée $+\infty$ ou $-\infty$ sur un ensemble j_1 de mesure euclidienne nulle. Nous réduisons j_1 à ses points dont le voisinage sur j_1 possède une mesure-μ positive; ces points forment J_1, se décomposant en J_1^1 et J_1^2, selon le signe de la dérivée infinie. Nous posons $\nu^1(E) = \nu(E)$ si $E \subset J_1$ et $\nu^1(E) = o$ si $E . J_1 = \emptyset$, enfin $m^1(X) = (\Pi\varepsilon_i)\nu^1[\sigma(OX)]$. Soient $J_2 = [CD) - J_0 - J_1$, $\nu^2(E) = \nu(E)$ sur J_2, $\nu^2(E) = o$ si $E . J_2 = \emptyset$, et

$$m(X) - m^0(X) - m^1(X) = m^2(X) = (\Pi\varepsilon_i)\,\nu^2(\sigma(OX));$$

$m^2(X)$ a une dérivée finie $\varphi(X)$ sur une plénitude de [CD) et, remplacée par o ailleurs, $\varphi(X)$ est sommable euclidiennement; $m^2(X) = (\Pi\varepsilon_i)\int_{\sigma(OX)} \varphi(X)\,dX$, l'intégrale étant de Lebesgue.

Dans U_1 soit $m(x)$ à variation totale $VT(m, P)$ réductible sur tout ensemble parfait P, à savoir : l'ensemble K(P) des points au voisinage desquels $VT(m, P)$ est non définie ou infinie est non dense sur P. On forme une suite dénombrable d'ensembles P^α décroissants. J_0 dénombrable réunit les points des P^α où $m(x)$ est discontinu spécialement à P^α; J_1 est épais-μ en lui-même et de mesure euclidienne nulle; J_2 est l'ensemble où $m(x)$ a une dérivée ordinaire ou approximative $\varphi(x)$ finie. Le reste est de mesures-μ et euclidienne nulles. $m(x)$ s'obtient par la totalisation conjointe de trois séries (CCST, p. 343-388, particulièrement 362) dont chacune peut être non totalisable.

Métriques variables. — Considérons une métrique $\nu(E, t)$ dépendant d'un paramètre t. Nous la supposons bornée dans $H = [CD)$. Examinons en quelles conditions cette métrique pourrait avoir une dérivée en t, donc $\nu(E, t + \delta t) - \nu(E, t) = \rho(E, t)\,\delta t + \varepsilon(E, t, \delta t)\,\delta t$, $\varepsilon(E, t, \delta t)$ tendant vers zéro avec δt, E et t restant invariables.

Occupons-nous d'abord de la continuité de $\nu(E, t)$. Soit A un point tel que $\nu(A, t_0) \neq o$. Cette inégalité subsistera dans un intervalle $t_0 - \eta < t < t_0 + \eta$, et A ne disparaîtra de $J_0(t)$ que lorsque $\nu(A, t)$ variant continûment

deviendra nul et le restera. De même un nouveau point n'apparaîtra individuellement dans $J_0(t)$ qu'avec une mesure-ν antérieurement et d'abord nulle. Si nous supposons l'existence d'une dérivée de $\nu(A, t)$, cette dérivée s'annulera quand A disparaîtra, sinon $\nu(A, t)$ changerait simplement de signe, mais persisterait dans $J_0(t)$.

Considérons l'ensemble K des points A qui, pour au moins une valeur de t, donnent $\nu(A, t) \neq 0$. Soient $K^+_{n,p}$, $K^-_{n,p}$ les ensembles des A en lesquels respectivement, pour $p/n \leqq t < (p+1)/n$, $\nu(A, t) > 1/n$ ou $< -1/n$. Tout $K^+_{n,p}$ (tout $K^-_{n,p}$) est fini à distance finie. Sinon $\nu(K^+_{n,p}, t) = \infty$, pour la partie de l'ensemble $K^+_{p,n}$ situé dans une sphère contenant un point d'accumulation et pour les t du semi-segment spécifié. Donc l'ensemble K est dénombrable. Pareillement l'ensemble des t auxquels on peut faire correspondre (dans $J_0 + J_1$ principalement) un ensemble particulier $e(t)$ dont la mesure-μ est non nulle, cet ensemble est dénombrable.

Par exemple l'ensemble des α_i tels que pour au moins une valeur de t, la section λ_i ([CD), α_i] ait une mesure-$\mu(t)$ positive est dénombrable.

Prenons pour E le semi-segment $\sigma(OX)$; $\nu[\sigma(OX), t] = (\Pi\varepsilon_i)\, m(X, t)$. Si, au voisinage du point $X(x_i)$, $X'(x_i)$ franchissant l'un des plans $x'_i = x_i$, $m(X', t)$ subit une discontinuité, il en sera de même de $m(X', t + \delta t)$, dès que δt est assez petit, et la différence des deux discontinuités tendra vers zéro avec δt, elle sera, comme dans le cas de la continuité, équivalente à un produit $q(X, t)\,\delta t$ si $\nu[\sigma(OX), t]$ a une dérivée, précisément $q(X, t)$.

Nous sommes conduits aux hypothèses suivantes :

a. $q(X, t)$ est *continu en t*, ce qui n'entraîne pas qu'il soit continu en X;

b. La *variation totale* $L(X, t)$ de $q(X, t)$ dans H est finie; en conséquence, $q(X, t)$ définit dans E une métrique $\rho(E, t)$, se décomposant en $\rho_1 - \rho_2$, et donnant $\chi(E, t) = \rho_1 + \rho_2$, auxquelles correspondent $q_1(X, t)$, q_2, $q = q_1 - q_2$, $L(X, t) = q_1 + q_2$;

c. t variant dans un intervalle fini, si les ensembles E_n sont disjoints [on peut se borner aux $E_n = e_n(\omega_p)$ formés d'un nombre fini de s. s. i. de Φ], la série $\Sigma\chi(E_n, t)$ est uniformément convergente.

Soit $e(\omega)$ un ensemble formé d'un nombre fini de s. s. i. s de $\Phi(\omega)$;

$$\nu[e(\omega), t+\delta t] - \nu[e(\omega), t] = \Sigma\Delta[m(X, t+\delta t), s] - \Sigma\Delta[m(X, t), s]$$
$$= \delta t\,\Sigma\Delta\,|\,q(X, t+\theta\,\delta t, s) \qquad (0 < \theta < 1).$$

En vertu de a, $\delta\nu[e(\omega), t]/\delta t$ tend vers $\Sigma\Delta\,|\,q(X, t), s\,| = \rho[e(\omega), t]$. En vertu de c, la conclusion vaut si $e(\omega)$, réunissant une infinité de s. s. i. de Φ, est identique à l'ensemble ouvert O. On passe aux $d\nu(F, t)/dt = \rho(F, t)$, F étant fermé, et généralement à $d\nu(E, t)/dt = \rho(E, t)$.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres de réflexion infrarouges de liquides organiques.* Note de M. **Jean Lecomte** [1].

Les spectres de réflexion infrarouges de liquides organiques, qui en raison du faible pouvoir réflecteur, avaient été très peu étudiés jusqu'à présent, se montrent intéressants du point de vue analytique, ensuite pour la prévision des zones de dispersion anomale et la détermination des indices de réfraction, et enfin pour la mesure des intensités des bandes.

Dans le rapide développement de la Spectrométrie infrarouge et de ses applications, au cours de ces quinze dernières années, on a enregistré les spectres d'absorption d'un nombre de corps organiques, qui dépasse certainement une trentaine de mille, si l'on en juge seulement par les cartes perforées qui existent dans le commerce. Par contre, l'étude des mêmes substances, solides ou liquides, par réflexion, a été laissée complètement de côté. Nous voudrions montrer que cette technique présente, à divers points de vue, un intérêt qui semble avoir été généralement méconnu.

Rappelons que, dans les dernières années du siècle dernier, les spectres de réflexion infrarouges de composés minéraux et de cristaux avaient conduit à de remarquables résultats. Le pouvoir réflecteur très élevé — que présentent certains d'entre eux dans des zones relativement étroites (parfois plus de 80 %, ce qui a fait parler de « réflexion métallique »), alors que dans les autres parties du spectre, il reste faible (seulement de quelques unités %) — a conduit à la célèbre *méthode des rayons restants.* Découverte par Rubens et ses collaborateurs vers 1897, elle consiste, on le sait, à faire réfléchir un complexe de radiations infrarouges, émis par une source, successivement sur plusieurs plaquettes de substances. Étant donné la grande différence entre le pouvoir réflecteur dans les différentes parties du spectre, seules subsisteront ainsi celles qui correspondent à une réflexion élevée. Ce procédé fournit ainsi, sans le recours à un spectrographe, des zones spectrales sélectionnées qui se placent entre 6 et 150 μ environ. Les rayons restants ont permis, en leur temps, d'étendre les recherches à un domaine qui restait jusqu'alors inaccessible.

Une autre propriété des spectres de réflexion des substances minérales ou des cristaux concerne l'identification de groupements d'atomes. On a remarqué, depuis longtemps, en effet, que dans des sels métalliques NO_3^- (avec les nitrates), ClO_3^- (avec les chlorates), BrO_3^- (dans les bromates), IO_3^- (avec les iodates), $SO_4^{=}$ (avec les sulfates), $SeO_4^{=}$ (avec les sélénates), $Cr_2O_7^{=}$ (avec les bichromates), $P_2O_7^{4-}$ (avec les pyrophosphates), etc. se caractérisaient, dans chaque cas, par des maximums qui permettaient de reconnaître leur présence.

Dans les rares études qui ont été effectuées sur les liquides, minéraux ou organiques, on a constaté que les pouvoirs réflecteurs restaient faibles depuis le spectre visible jusqu'à des longueurs d'onde de plusieurs centaines

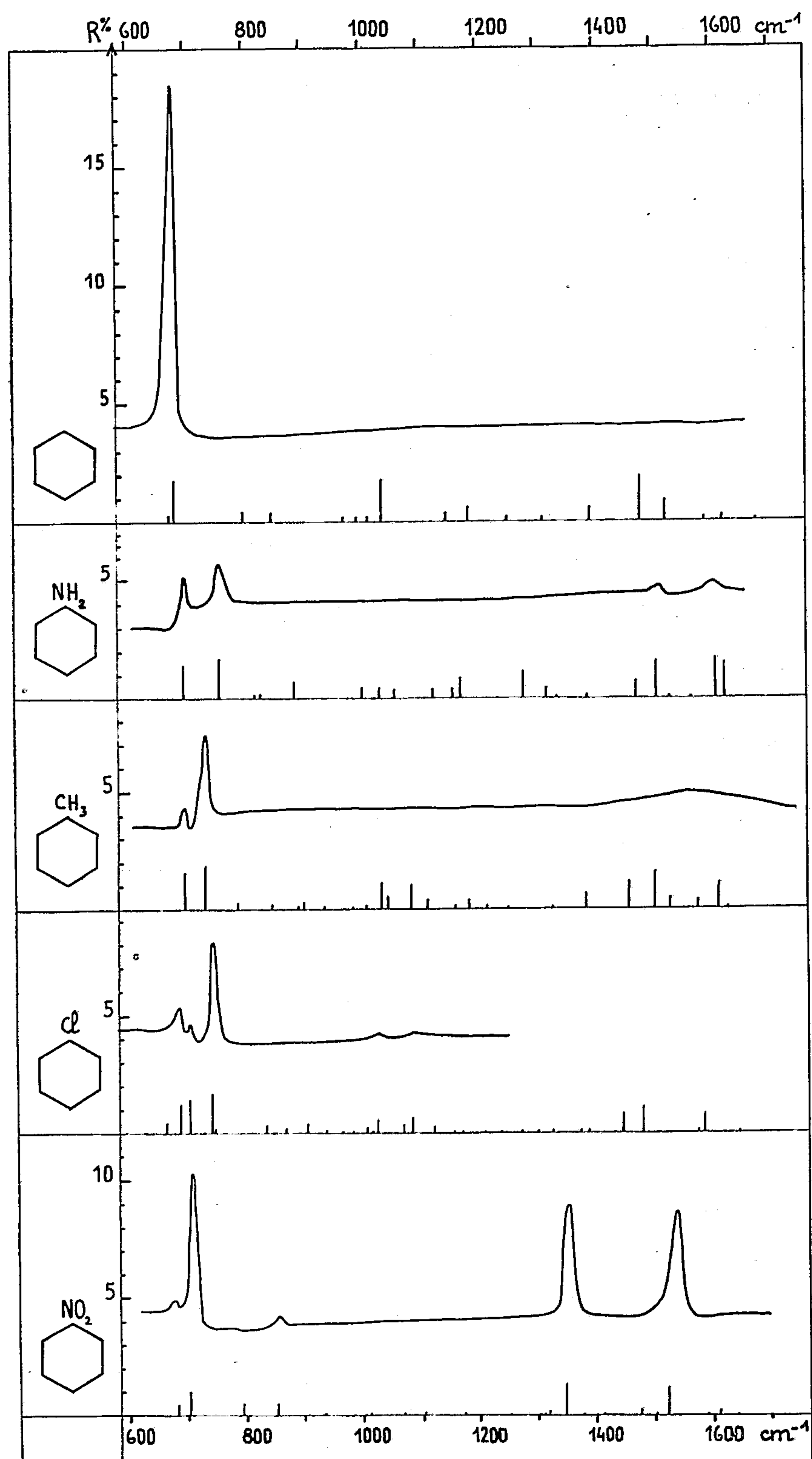


Fig. 1. — Courbes de réflexion et diagrammes d'absorption (dérivés benzéniques monosubstitués).

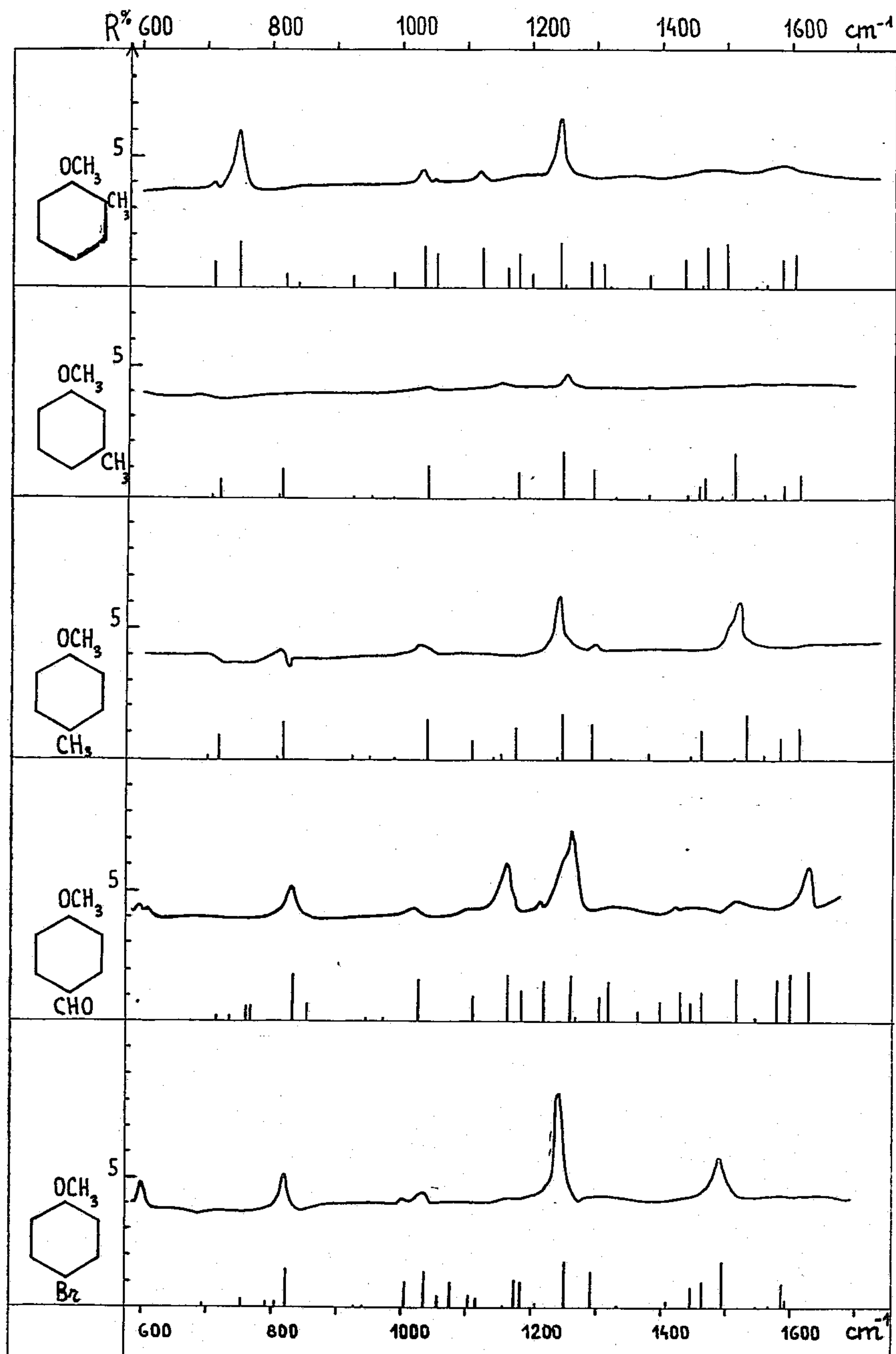


Fig. 2. — Courbes de réflexion et diagrammes d'absorption (dérivés benzéniques disubstitués).

de microns. Il n'existait donc aucun espoir de pouvoir utiliser la méthode des rayons restants, et de plus, les variations dans le pouvoir réflecteur, qui ne dépassaient souvent pas quelques unités pour cent, n'ont pas engagé les chercheurs à exécuter des études systématiques. Nous avons pensé qu'il existait ainsi une lacune, que nous avons essayé de combler.

Les spectres de réflexion de liquides ont été obtenus, entre 3 et 24 μ environ, au moyen de spectrographes Perkin-Elmer à simple faisceau (modèle 112), munis de prismes en chlorure de sodium ou en bromure de potassium. Un système de miroirs [2] placé entre la source et le monochromateur, permet de faire réfléchir sous une incidence proche de la normale, les radiations venant de la source ou les envoyant, soit vers le haut, soit vers le bas. Dans le premier cas, les liquides se placent dans une petite coupelle horizontale; mais, le plus souvent (deuxième cas), avec des composés organiques, ils sont surmontés d'une couche de vapeur, qui provoque une absorption sélective des radiations infrarouges. Pour éviter que les déterminations ne soient faussées de cette manière, nous avons utilisé une petite cuve, dont le fond se trouve constitué par une lamelle, transparente dans la zone d'étude. On mesure alors la réflexion à travers ce fond (intersurface lamelle-liquide), et l'on cherche à en déduire le pouvoir réflecteur vrai (intersurface air-liquide). Pour réduire autant que possible la correction à apporter aux mesures, on choisit la lamelle, telle que son indice de réfraction se rapproche le plus possible de l'indice de réfraction du liquide (en dehors de ses fortes bandes d'absorption). On trouve ainsi que le chlorure de sodium ou le bromure de potassium conviennent bien dans la plupart des cas, mais que les spectres de réflexion obtenus, en fermant le bas de la cuve avec des lamelles à indice de réfraction élevé, comme le bromoiodure de thallium ou le pentaséléniure d'arsenic, donnent lieu à des corrections importantes [3]. Nous avons utilisé presque exclusivement le deuxième dispositif avec les précautions que nous venons d'indiquer.

Les figures 1 et 2 représentent quelques-uns des résultats obtenus, qui seront publiés intégralement dans un autre recueil. En dessous des spectres de réflexion, donnés en pour-cent (ordonnées), vis-à-vis des nombres d'ondes (abscisses), nous avons porté les spectres d'absorption correspondants en indiquant, suivant l'usage, les positions des bandes d'absorption par des traits, dont la hauteur se trouve sensiblement proportionnelle à leur intensité.

On remarque ainsi que :

1° Les pouvoirs réflecteurs des dérivés aromatiques étudiés restent faibles, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, et dépassent rarement 10 %. Notre méthode se montre assez précise pour pouvoir mettre en évidence de faibles variations dans le pouvoir réflecteur (parfois inférieures à 1 %);

2° Le nombre des maximums de réflexion reste très inférieur, dans tous les cas, à celui des maximums d'absorption, en faisant disparaître toutes les harmoniques et les combinaisons de fréquences. La simplification du spectre, à laquelle on parvient, peut se montrer utile pour l'identification des substances ou de certains groupements, qui se présente parfois malaisée avec les spectres d'absorption, en raison de leur complexité. Toutes les fois où l'on pourra mesurer le spectre de réflexion directement à la surface

du liquide, les résultats apparaîtront beaucoup plus fouillés qu'en recourant à la méthode de la cuve au fond transparent ([4]);

3° Dans la limite des erreurs expérimentales, les positions des maximums de réflexion coïncident avec celles de bandes d'absorption.

On remarquera que tous les composés des figures 1 et 2 donnent, entre 680 et 800 cm^{-1} un ou deux maximums de réflexion, plus ou moins prononcés, provenant de vibrations gauches du noyau benzénique des types 4 et 11 (suivant la notation de E. B. Wilson). Pour le benzène lui-même, la seule bande de réflexion vers 677 cm^{-1}, d'ailleurs très bien marquée, correspondant à l'oscillation 11, dans laquelle le plan des atomes de carbone vibre comme un tout vis-à-vis du plan des atomes d'hydrogène. Nous rappelons que nous avons mesuré, pour la première fois, la bande d'absorption correspondante, il y a une trentaine d'années. Avec les dérivés mono- ou disubstitués, la vibration 11 se déplace entre 750 et 830 cm^{-1} environ. Vers des nombres d'ondes un peu plus faibles (vers 680 cm^{-1}) apparaît, dans les dérivés monosubstitués, la vibration 4. Parfois aussi intense que le maximum dû à 11 (cas de l'aniline), la bande de réflexion correspondante reste généralement beaucoup plus faible avec les autres dérivés monosubstitués. Elle manque presque toujours avec les dérivés disubstitués.

On remarquera que, pour le nitrobenzène, il existe deux forts maximums de réflexion vers 1345 et 1535 cm^{-1}, qui correspondent aux vibrations symétrique et antisymétrique du groupement NO_2. La bande vers 1250 cm^{-1} apparaît dans tous les spectres des composés contenant le groupement OCH_3 de la figure 2, et aussi dans ceux d'autres dérivés que nous n'avons pas reproduits.

La détermination des spectres de réflexion présente également un double intérêt.

I. *Elle concourt, avec d'autres méthodes, à la détermination dans l'infrarouge de la dispersion, qui reste jusqu'ici assez mal connue, surtout pour les composés organiques.* Cette détermination reste nécessaire, avec la mesure de l'absorption, pour fixer les propriétés optiques des substances.

Dans les zones de faible absorption, la connaissance du pouvoir réflecteur permet immédiatement, comme on le sait, de calculer les indices de réfraction. Nous avons discuté par ailleurs ([3]), comment on devait choisir l'indice de réfraction de la lamelle, fermant le fond du vase, pour arriver aux meilleurs résultats. Toutes les fois où l'on pourra effectuer la mesure directe du pouvoir réflecteur à la surface du liquide, sans lamelle, on devra choisir cette technique.

Dans les zones de forte absorption, l'existence de maximums du pouvoir réflecteur indique immédiatement la présence d'une dispersion anomale prononcée, phénomène assez fréquent dans l'infrarouge. Pour calculer l'indice de réfraction n, tant que l'indice d'absorption $\varkappa$ ne reste plus négligeable, il faudra deux équations, c'est-à-dire deux mesures du pouvoir

réflecteur dans des conditions différentes. Mme Caméo, dans notre Service, a mis au point une technique qui donne satisfaction.

La méthode par réflexion, simple et commode pour déterminer la dispersion de liquides, ne conduit pas à une grande précision. Mais elle possède, sur les mesures par des méthodes interférentielles (5), le grand avantage de s'utiliser sans difficulté dans le cas où celles-ci se montrent d'une application malaisée ou même impossible : avec des composés possédant de nombreuses zones de dispersion anomale et dans l'intérieur même des régions de forte absorption.

II. Les mesures par réflexion donnent des indications précieuses sur les intensités absolues des bandes, dans l'infrarouge, sans avoir à tenir compte, comme avec les mesures par absorption, de l'épaisseur des couches utilisées, et elles évitent les difficultés, généralement inextricables, qui se présentent avec les corps très absorbants.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Josette Morandat.

(2) G. Dewulf et F. Gans, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1857.

(3) Mme J. Vincent-Geisse et J. Lecomte, *Congrès de Spectroscopie moléculaire*, Bologne (Italie), 7-12 septembre 1959.

(4) Une intéressante méthode, présentée par J. Fahrenfort, au Congrès de Spectroscopie moléculaire de Bologne, en septembre 1959, consiste à obtenir la réflexion d'un solide sur une interface constituée par la substance et un matériau à indice de réfraction élevé, taillé en forme de demi-sphère. De cette manière, on obtient un spectre de réflexion très voisin du spectre d'absorption.

(5) Mme J. Vincent-Geisse et J. Lecomte, *Revue d'Optique*, 37, 1958, p. 295-305; *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 571 et 2152.

ENDOCRINOLOGIE. — *Nouveaux résultats de greffes hypophysaires.* Note de M. **Robert Courrier** et Mme **Andrée Colonge.**

Chez le Rat mâle hypophysectomisé, l'hypophyse antérieure, prélevée sur un frère de la même portée et greffée au cou, ou sous la capsule du rein, peut survivre pendant des mois et même des années. Éloigné de l'hypothalamus, ce greffon est fonctionnel : il maintient les activités testiculaires, mais son pouvoir thyréotrope est atténué et sa fonction corticotrope semble particulièrement atteinte.

Depuis 1955, nous étudions le problème des relations hypothalamo-hypophysaires en pratiquant des greffes d'hypophyse antérieure sur le Rat mâle hypophysectomisé et en nous efforçant de réaliser des expériences de longue durée. Rappelons brièvement les résultats obtenus, déjà signalés en quelques publications (1).

Les hypophyses sont prélevées sur des mâles adultes et transplantées chez des frères de la même portée (syngénésiogreffe) qui ont subi l'hypophysectomie; le greffon est glissé sous le pont de substance qui relie les deux lobes thyroïdiens devant la trachée. La greffe est effectuée le plus souvent le jour même de l'hypophysectomie, parfois quelque temps après. Les expériences les plus longues ont duré une année. Le greffon est bien vascularisé; il ne renferme pour ainsi dire plus d'éléments chromophiles, mais le cytoplasme de ses cellules est couvert de nuages de ribonucléines (examen effectué par M. Herlant). On remarque une dissociation frappante entre les fonctions gonadotrope et corticotrope de ce greffon. Le poids des testicules, leur aspect, les nombreux spermatozoïdes qu'ils renferment, révèlent l'existence d'une action gonadotrope encore énergique. Les surrénales, par contre, ne pèsent pas plus que celles d'un animal simplement hypophysectomisé; la corticale présente une zone fasciculée en involution, tandis que la région glomérulaire reste bien développée. La thyroïde est en état d'activité ralentie, sauf au voisinage du greffon où les vésicules peuvent être tapissées d'un épithélium élevé.

Les résultats nouveaux apportés dans cette Note confirment les faits enregistrés antérieurement; mais ils ont été obtenus au cours d'expériences très longues ou réalisées d'une toute autre façon. Nous les classerons en trois groupes.

1° On pratique en même temps, chez un rat mâle adulte, l'hypophysectomie et la greffe au cou d'une hypophyse antérieure prélevée sur l'un de ses frères. L'autopsie est faite 24 ou 25 mois après.

Le greffon est retrouvé dans la région cervicale; il est bien vascularisé, mais peut être infiltré de tissu conjonctif; ses cellules hypophysaires, bien conservées, sont dépourvues de granulations chromophiles.

Les testicules sont en activité spermatogénétique et renferment de nombreux spermatozoïdes; leur poids est presque normal (1280 mg), ou

plus faible que normalement (800 mg); mais il est toujours beaucoup plus élevé que chez les animaux hypophysectomisés sans greffe. Les vésicules séminales, souvent volumineuses, soulignent l'activité hormonale testiculaire.

Les surrénales sont si petites qu'il est parfois difficile de les retrouver dans la graisse; les deux pèsent ensemble de 3 à 10 mg. A l'examen histologique, la zone fasciculée est involuée et la glomérulaire bien développée; cette dernière est parfois le siège d'une hyperplasie prononcée et donne naissance à de grosses cellules éosinophiles qui se chargent ensuite de graisse; l'image fait songer à une réaction adénomateuse.

La thyroïde paraît être en activité ralentie; l'épithélium des vésicules est parfois très aplati. On voit apparaître, dans certains cas, des plages cellulaires pleines qui rappellent la structure de la thyroïde embryonnaire; cet aspect est analogue à celui que nous avons décrit autrefois ([2]) chez des animaux dont la thyroïde avait été mise au repos à l'aide d'une alimentation thyroïdienne de très longue durée.

2° Nous avions signalé que l'examen *complet* de la selle turcique coupée en série permet de découvrir parfois, perdues dans le conjonctif, chez les animaux hypophysectomisés, des traînées cellulaires invisibles à la loupe et constituées d'éléments hypophysaires. Quand de tels reliquats, minimes, existent chez des animaux hypophysectomisés non porteurs de greffe, ils ne semblent pas fonctionnels. Mais pour démontrer plus nettement l'action hormonale des greffons hypophysaires placés au cou, nous avons réalisé l'expérience suivante : des rats mâles adultes sont hypophysectomisés; 4 mois après cette intervention, on prélève un de leurs testicules et l'on greffe au cou l'hypophyse d'un frère. L'autopsie est faite après trois mois de greffe. Nous donnons comme exemple les résultats obtenus dans un cas particulièrement démonstratif.

N° 4091 : Rat mâle né le 23 octobre 1958, hypophysectomisé le 9 janvier 1959. Le 28 avril 1959, on lui greffe au cou l'hypophyse d'un de ses frères et l'on prélève un testicule; celui-ci pèse 155 mg, il est très atrophié, sans trace de spermatozoïdes.

Le 28 juillet 1959, le testicule laissé en place pèse 1202 mg, il forme de nombreux spermatozoïdes, les vésicules séminales sont très développées. Les deux surrénales pèsent 5 mg; leur zone fasciculée est atrophiée.

Chez un frère normal, le poids des deux surrénales est de 33 mg, celui d'un testicule est de 1525 mg.

Il apparaît ainsi que le greffon hypophysaire cervical a exercé son influence sur le testicule conservé, alors que les cortico-surrénales sont restées aussi involuées que chez le sujet hypophysectomisé sans greffe.

3° Dans un troisième groupe d'expériences, le greffon hypophysaire n'a pas été placé au cou, mais sous la capsule du rein gauche; cet emplacement a déjà été utilisé par certains auteurs. Parmi les résultats recueillis, celui-ci nous paraît bien significatif.

N° 5004 : Rat mâle né en mars 1958; hypophysectomisé le 10 mai 1958; le même jour, on transplante sous la capsule rénale l'hypophyse d'un frère de la même portée. L'autopsie est faite le 17 novembre 1959, c'est-à-dire 18 mois après l'intervention. L'un des testicules pèse 1280 mg, l'autre 1235 mg; ils sont en pleine activité; les vésicules séminales sont énormes. On retrouve une surrénale avec difficulté, elle pèse 3 mg avec l'auréole de graisse qui l'entoure, sa zone fasciculée est très involuée. La selle turcique, examinée sur des coupes sériées, ne renferme pas de reliquat hypophysaire. Le greffon d'hypophyse sous la capsule du rein est en excellent état, richement vascularisé et sans signe de sclérose; il est infiltré de quelques plasmocytes, de rares mastocytes; il abrite aussi quelques macrophages chargés de pigment; mais il renferme surtout de belles cellules chromophobes riches en cytoplasme; on y trouve également des cellules basophiles peu nombreuses, d'aspect gonadotrope et d'aspect thyréotrope; on ne découvre pas d'élément éosinophile (examen effectué par M. Racadot).

Nous suivons actuellement des expériences au cours desquelles le rein, support du greffon fonctionnel, a été extirpé afin de voir ce que devient alors le testicule.

Les nouveaux résultats que nous apportons prendront leur place parmi les travaux des auteurs qui ont effectué la greffe hypophysaire en différents endroits de l'organisme et dont les opinions sont très divergentes quant à l'activité de semblables greffons éloignés de l'hypothalamus. Le problème devra être discuté dans un Mémoire *in extenso* où seront envisagés les différents points de vue de Gardner et Hill, May, Schweitzer, Everett, Harris, Greer, von Euler, Fortier, Long, Cutuly, Martinovitch, M. Aron et Petrovič, Goldberg et Knobil, Assenmacher, etc.).

(1) R. Courrier, *Archives de Biologie*, 67, 1956, p. 461; *Acta Physiol. Pharmacol. neerland.*, 6, 1957, p. 641; *Revue Suisse de Zoologie*, 64, 1957, p. 589. R. Courrier et A. Colonge, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 388.

(2) R. Courrier, *C. R. Soc. Biol.*, 91, 1924, p. 1274.

(*Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'axiome d'incompressibilité.* Note de M. **Georges Bouligand.**

1. Pour compléter deux Notes récentes (1), j'étudie maintenant, en insistant sur les aspects théoriques, des cas où l'incompressibilité a lieu, en excluant jusqu'à nouvel ordre toute autre hypothèse. On ne suppose donc que l'invariance des volumes, en permettant la diffusion du liquide en lui-même à partir de *tout* volume partiel, d'où sortiront des éléments matériels pouvant former un ensemble de mesure positive. De deux configurations, réalisées aux instants t, $t+h$ au cours d'un tel régime, on approche (il ne s'agit que d'un exemple) en partant d'un cube décomposé en n^3 autres cubes, chacun d'eux l'étant à son tour, et le même partage pouvant se répéter un grand nombre de fois. Le fait de s'en tenir à des permutations entre cubes divisionnaires après un nombre fini de telles décompositions empêcherait, il est vrai, d'atteindre une solution donnant lieu à la diffusion totale, puisqu'en vertu du caractère fini donné aux opérations, le contenu intégral d'un de nos cubes ultimes passe à un autre, sans que la fragmentation aille au-delà. Pour atteindre un cas de diffusion totale, il faudrait répéter indéfiniment les subdivisions et permutations indiquées; puis, ayant précisé la correspondance à chaque étape, requérir des conditions de convergence en mesure, grâce auxquelles chaque partie du cube initial total, laquelle soit mesurable, ait pour image une partie du cube final total, laquelle soit aussi mesurable, les mesures de ces deux ensembles partiels étant toujours égales entre elles. Je me borne à signaler ce thème ardu qui, avant d'être étudié dans l'espace R^3, doit l'être pour le cas, non trivial, d'un segment rectiligne, sur la droite R^1, puis pour un carré, dans le plan R^2. Bien entendu, chaque solution obtenue, dans R^3 par exemple, en donne une nouvelle en composant la transformation qui la produit avec telle ou telle autre, conservant les volumes, et qu'éventuellement, on peut prendre de type homéomorphe, voire différentiable. L'adoption du point de vue ensembliste (au lieu du point de vue probabiliste, souvent retenu) soulève ici des difficultés inhabituelles.

2. Revenons maintenant d'une manière graduelle à des cas plus abordables et moins distants de l'expérience. En prenant $z'z$ vertical, on considère la famille des transformations $M_1 = \mathcal{C}(M, t)$ obtenues en posant

$$x_1 = A(x, y, t), \qquad y_1 = B(x, y, t), \qquad z_1 = z + C(x, y, t),$$

où les fonctions A, B, C se réduisent à l'instant initial aux valeurs respectives x, y, z, ce qui redonne alors la transformation identique; étant de plus supposé que, pour tout instant ultérieur, la transformation $m_1 = \tau(m, t)$ explicitée sous la forme

$$x_1 = A(x, y, t), \qquad y_1 = B(x, y, t)$$

opérant dans le plan $z = 0$ entre m et m_1, conserve les aires, cela pour toute valeur de t. Un tel plan détermine une section droite σ de forme arbitraire, dans un tube vertical indéfini. Adaptant au cas de σ le problème envisagé à la fin du n° 1 pour un carré, et admettant aussi pour $C(x, y, t)$ l'éventualité d'être discontinue sur une partie de σ, on obtiendrait des transformations $M_1 = \mathcal{E}(M, t)$ d'un haut degré de diversité, par lesquelles s'obtient la conservation des volumes. Leur affiliation à un type spécial se précise au moyen des caractères suivants :

1° chaque tube cylindrique vertical de hauteur finie construit sur un élément d'aire dans $z = 0$, change à tout instant de position, en donnant un nouveau tube vertical, réunion de segments verticaux translatés de l'un d'eux;

2° ce tube a même hauteur que le premier et une section droite formée par un élément d'aire équivalent en mesure ([2]).

D'où résulte la conservation des volumes quand $C(x, y, t)$, supposée bornée est en outre mesurable, de manière qu'elle ait dans σ une intégrale de Lebesgue.

3. Un cas notoire est celui où, dans le plan $z = 0$, la transformation

$$m_1 = \tau(m, t)$$

se réduit à l'identité. On obtient alors des $\mathcal{E}$ dans lesquelles chaque verticale du tube glisse sur elle-même, ce qui se produit également pour les tubes élémentaires du n° 2. S'il advient que l'ensemble des points de σ où C reste continue demeure connexe, les discontinuités supposées persistantes (aussitôt après l'instant initial) étant localisées sur un ensemble fixe u, d'aire nulle, on obtient un régime homotopique dans le cylindre de section $\sigma - u$. Pour un u fixe ou non coupant σ, l'homotopie n'a plus lieu : ce qui se produirait dans un tube de révolution où les discontinuités s'établiraient sur un ou plusieurs cylindres coaxiaux à la surface du tube, en les recouvrant.

4. Après avoir fait primer l'axiome d'incompressibilité, envisageons un retour à l'expérience, en optant pour un tube de révolution, et en observant un passage, plutôt lent, du régime avec loi parabolique des vitesses dans σ, à l'état de turbulence. Au moyen d'un dispositif approprié, placé à l'entrée du tube, on augmente donc graduellement la variation de vitesse produite à tel instant, entre une verticale à distance pratiquement nulle de la paroi et une verticale à distance faible (mais discernable). L'expérience décrite par L. Prandtl ([3]) conclut à l'instabilité d'un régime transitoire où, les filets demeurant verticaux, la variation de vitesse se ferait sensible et s'accroîtrait au point d'*apparaître* comme une discontinuité physique, assez analogue à celle qui se produit à la frontière d'un sillage. D'où, fait commun à ces deux expériences, l'intervention inévitable d'un état tourbillonnaire, se transmettant d'une manière pro-

gressive à partir de la paroi, tant que les *équations de Navier* restent applicables, état auquel va succéder assez vite la turbulence.

On aboutit donc à la question de savoir si, revenant au point de vue dynamique, on peut rallier les régimes turbulents à des équations de Navier généralisées où les laplaciens céderaient le pas, au besoin, à des opérateurs du type envisagé de longue date en théorie du potentiel (4) ou même, compte tenu des erreurs d'observation, à des opérateurs plus souples (et au besoin, sensibles au voisinage des parois), empruntés au type envisagé au n° 6 de ma première Note. En cas de *réponse affirmative*, on pourrait espérer maintenir une *hydrodynamique unitaire des liquides*.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 601 et 1169.

(2) La diffusion du liquide en lui-même est alors une *diffusion anisotrope*, laquelle ne se produit que par échanges de tubes.

(3) *Guide à travers la Mécanique des fluides*, Paris, 1952, p. 114. *Voir* aussi Garrett Birkhoff, *Hydrodynamique*, Paris, 1955, p. 1-4, 28-31 et 111-128.

(4) G. Bouligand, *Mém. Sc. math.*, 11, 1926, p. 3-6.

GÉOLOGIE. — *Sur une florule nouvelle du Permien du massif de la Serre (Franche-Comté).* Note (*) de MM. **Paul Corsin** et **Jean Devaux**.

Le Permien du massif de la Serre n'avait livré, jusqu'à présent, que de rares fossiles découverts par Pidancet et Coquand. Ce sont des moules internes de Lamellibranches indéterminables, un fragment de mâchoire de Saurien : *Protorosaurus speneri* (von Meyer), des restes de plantes : *Walchia schlotheimi* (Brongniart), *Walchia hypnoides* (Brongniart), *Calamites suckowi* (Brongniart) et des empreintes de feuilles de fougères (?) non identifiées. Les restes trouvés par Coquand [1] proviennent des gorges de Moissey où un important affleurement de Permien, incliné à 30° Nord-Est, montre des faciès gréseux avec passées d'argilites plastiques ou indurées. Ceux récoltés par Pidancet et cités par Ogérien [2] ne comportent pas de localisation géographique. Ils doivent provenir de la même coupe, car Coquand et Pidancet ont longuement travaillé en commun.

Au cours du levé cartographique de terrain en Serre, l'un de nous (J. D.) a trouvé une florule qui, bien qu'en mauvais état de conservation, a permis un certain nombre de déterminations génériques et parfois spécifiques.

Stratigraphie. — Le Permien qui affleure sur tout le flanc ouest et dans la partie nord du massif de la Serre se prête mal à une étude stratigraphique fine : d'une part, il est très monotone, exclusivement continental et détritique; d'autre part, et surtout, les affleurements y sont rares, souvent mal conservés, de pendage rarement visible. Les phases tectoniques successives (anté-triasiques, tertiaire) ont fracturé abondamment ces formations permiennes et rendent les quelques coupes existantes fragmentaires et douteuses dans la succession actuelle de leurs couches.

Tous les faciès détritiques y sont représentés, depuis les argiles jusqu'aux conglomérats très grossiers, en passant par des grès de tous calibres.

La coupe A, des gorges de Moissey (figure ci-contre), correspond à celle où a été trouvé le *Protorosaurus*. C'est un ensemble principalement gréseux, le plus souvent rougeâtre, grossier, vers la base duquel s'intercalent des passées d'argiles vertes plastiques ou un peu indurées, en petits lits, alternant avec des grès fins. C'est dans ces couches argileuses qu'a été trouvée récemment une florule mal conservée mais assez riche en espèces. La mâchoire de Saurien découverte par Coquand et actuellement déposée dans les collections de la Faculté de Besançon a été conservée, au contraire, dans un faciès franchement gréseux.

Le second point (coupe B) ayant livré une petite flore se trouve dans le bois de Montmirey (partie nord du massif, à 2 km au Sud-Est de Brans), à la naissance du deuxième affluent (rive gauche) du ruisseau du Bois. Trois affleurements montrent, sur quelques mètres, des faciès argileux et

finement gréseux. La découverte de la flore se situe, de nouveau, dans les argiles indurées, bleu-vert, qui forment lentille dans un ensemble argileux plastique rouge.

Pétrographie. — Dans un premier aperçu, on peut estimer que tous les matériaux du noyau cristallin et cristallophyllien de la Serre sont

CARTE GEOLOGIQUE SIMPLIFIEE
DU MASSIF DE LA SERRE

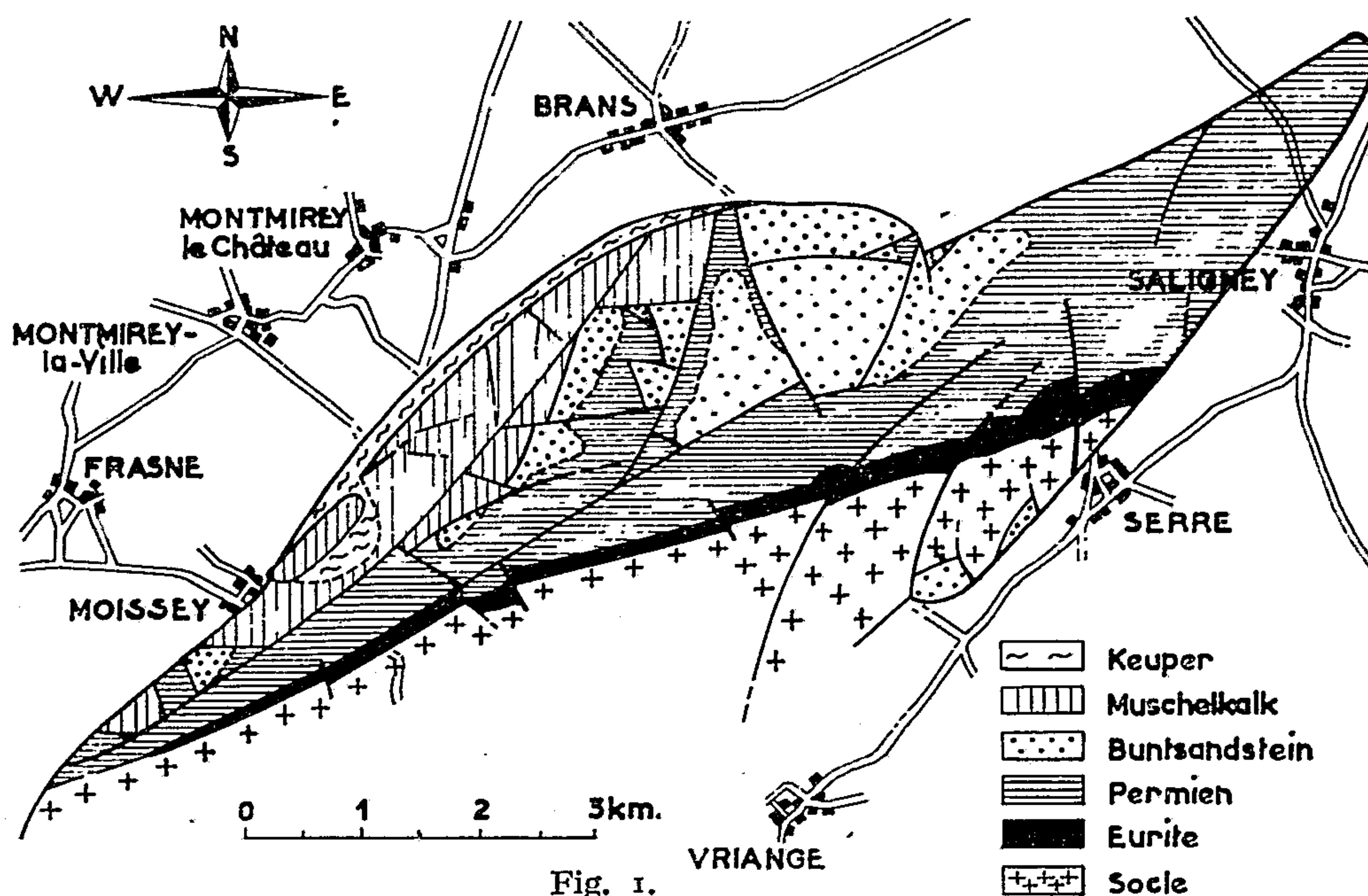


Fig. 1.

représentés, non exclusivement d'ailleurs et là réside un autre problème, dans les strates permiennes. On y trouve en effet : le quartz en grains à facettes cristallines fréquentes mais à angles émoussés; les feldspaths : orthose abondante et plagioclases fréquemment altérés; les micas : muscovite (séricite, damourite), biotite et phlogopite; les minéraux lourds : zircon, grenat, tourmaline, etc.; chlorite, serpentines, etc. Ces éléments interviennent dans la genèse de la formation détritique, soit à l'état libre (argiles, psammites, grès), soit sous forme de galets de granulite, gneiss et eurite (conglomérats, poudingues). Signalons encore quelques particularités : quartz et feldspaths sont souvent entourés d'une pellicule brun-rouge d'oxyde de fer; fréquence de la phlogopite. Enfin les matériaux semblent généralement peu roulés et donc de provenance peu lointaine.

Paléontologie. — Le Permien de la Serre a livré une florule :

a. aux *gorges de Moissey* ($x = 841{,}40$; $y = 248{,}40$) (coupe A et carte ci-contre) où l'on a recueilli :

Lebachia laxifolia Florin (Coniférophyte) qui est représenté par trois

empreintes de fins rameaux terminaux bien reconnaissables grâce à leurs feuilles toutes semblables, assez longues, étroites, uninervées, décurrentes à la base, légèrement recourbées à l'extrémité et très distantes les unes par rapport aux autres sur la petite tige.

En même temps que *L. laxifolia*, on trouve des axes larges de 1 cm environ et portant à leur surface de longues feuilles très étroites, longi-

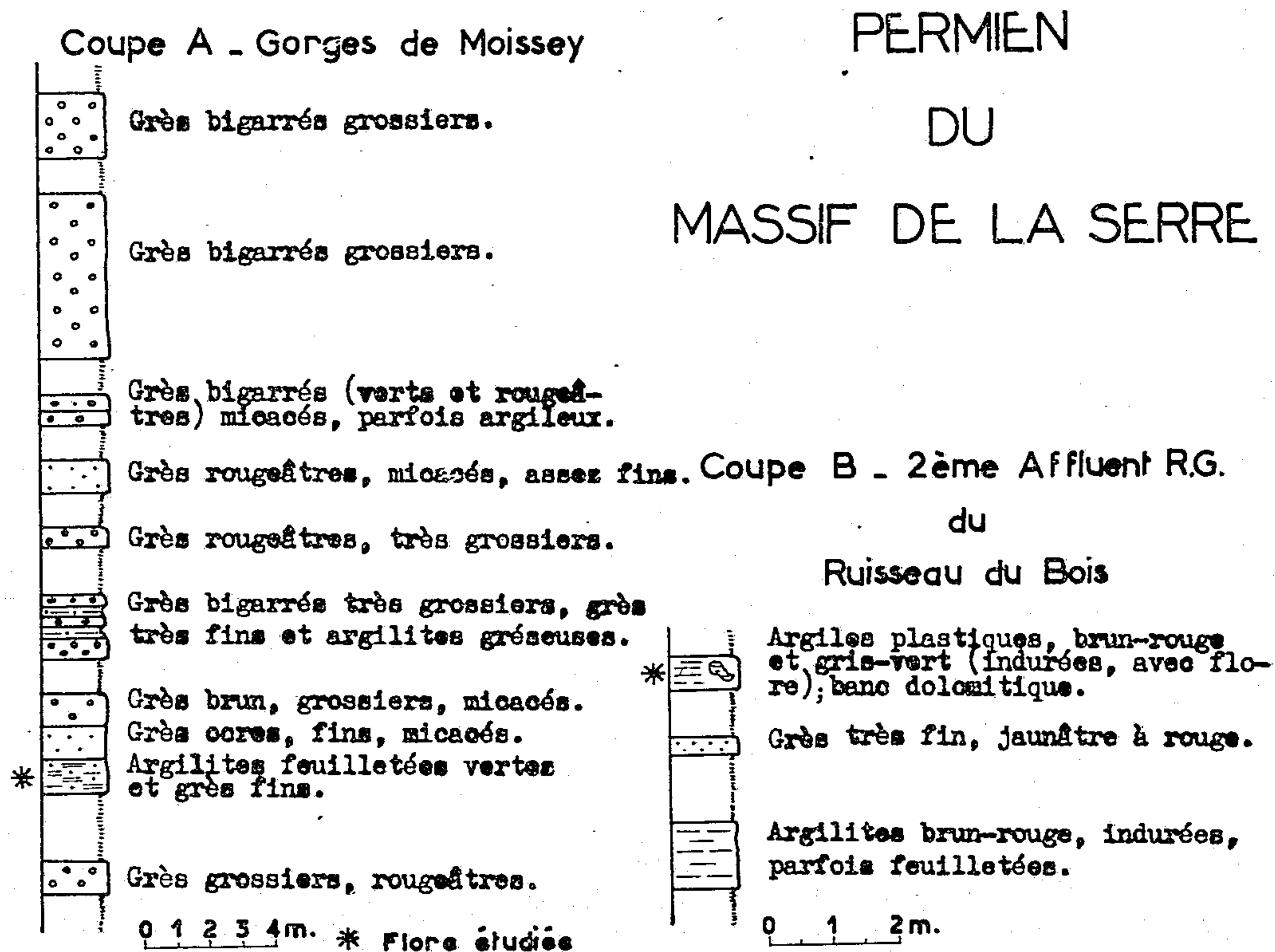


Fig. 2.

tudinales (allongées parallèlement à l'axe), assez éloignées les unes des autres. Ce sont là des tiges qui, incontestablement, appartiennent au genre *Walchia* (= *Lebachia* + *Ernestiodendron*) et qui, étant donnée l'abondance du *L. laxifolia*, pourraient fort bien être les axes de rameaux de taille moyenne de cette espèce.

Pseudo-Voltzia cf. *liebeana* Geinitz (Coniférophyte) qui existe sous forme de nombreux débris de petits rameaux, de feuilles isolées, d'écailles fructifères, de verticilles de cônes et de graines. Le genre *Pseudo-Voltzia* est caractérisé par ses rameaux terminaux portant deux sortes d'appendices : à la base, des feuilles courtes; vers l'extrémité, des feuilles beaucoup plus longues et rectilignes. Les écailles des cônes fructifères sont divisées en lobes ordinairement fortement costulés; suivant leur position dans le strobile, ces lobes ont un contour, soit ovale allongé, soit élargi à l'extrémité

et plus ou moins en forme de spatule. Ces écailles ne portent plus leurs graines qu'on retrouve dispersées au hasard sur les plaques d'argiles indurées.

Callipteris cf. *moureti* Zeiller (Ptéridospermophyte). Il s'agit d'un fragment de penne montrant un gros rachis avec, de chaque côté, cinq ou six paires de pinnules. Cet échantillon ressemble tout à fait au type de l'espèce figurée par Zeiller (3), mais ses éléments sont de plus grande taille.

Callipteris bergeroni Zeiller. Cette espèce est caractérisée par ses pinnules lobées dont les éléments de dernier ordre sont presque perpendiculaires par rapport à la nervure médiane et très éloignés les uns des autres.

Callipteris cf. *polymorpha* Sterzel qui, représenté par quelques pinnules très décurrentes sur le rachis, montre, dans un limbe large et quelque peu ondulé, des nervures latérales très obliques sur la nervure médiane.

cf. *Callipteris conferta* Sternberg. Plusieurs fragments peuvent avec doute être rapportés à cette espèce. Ce sont des pinnules à contour nettement arrondi à l'extrémité, montrant une nervure médiane forte et des nervures latérales dichotomes et obliques sur celle-ci.

cf. *Callipteris raymondi* Zeiller qui n'a été observé qu'en un seul point et n'est représenté que par quelques lobes tout à fait comparables, quant à leur contour, à ceux de l'espèce-type.

cf. *Callipteridium rochei* Zeiller (Ptéridospermophyte) (quelques pinnules); *Sphenophyllum* cf. *thoni* Mahr (Arthrophyte) (une feuille relativement grande); enfin quelques *Cardiocarpus* sp. et des *Callipteris* sp.

b. Deuxième affluent, rive gauche, du ruisseau du bois ($x = 845{,}53$; $y = 250{,}73$) (coupe B et carte ci-dessus). Ce gisement fossilifère est très pauvre. Aucune plante déterminable spécifiquement n'y a été récoltée; on y trouve simplement des feuilles isolées, de petite taille, acuminées qu'on peut, sans doute, rapporter, soit à *Lebachia*, soit à *Ernestiodendron*.

CONCLUSIONS. — Si l'on considère que les *Walchia schlotheimi* et *hypnoides*, signalés précédemment, rentrent maintenant dans le genre *Lebachia* et en négligeant *Calamites suckowi* (espèce banale), le Permien de la Serre est caractérisé par de nombreux *Lebachia* et *Callipteris* ainsi que par *Pseudo-Voltzia*. Or les plantes rentrant dans ces deux premiers genres appartiennent ou s'éteignent à l'Autunien supérieur. *Pseudo-Voltzia* bien que débutant dans ce dernier étage se trouve surtout dans le Saxonien. C'est donc à l'Autunien tout à fait supérieur qu'il faut rapporter les couches des deux gisements ayant fourni la florule signalée ci-dessus, ce qui confirme l'âge qu'on pouvait attribuer au gîte de Moissey grâce aux découvertes précédentes.

(*) Séance du 30 novembre 1959.
(1) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 14, 1857, p. 13-47, *pl.* I.
(2) *Hist. Nat. du Jura*, 2, Géologie, 1867.
(3) *Fl. foss. houil. et perm. de Brives*, 1892.

(*Laboratoire de Paléobotanique de l'Université de Lille, Laboratoire de Géologie de l'Université de Besançon et S.A.F.R.E.P.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES GROUPES. — *Applications laissant stable l'ensemble des fonctions presque-périodiques sur certains groupes discrets.* Note de M. **Pierre Eymard**, transmise par M. Gaston Julia.

G_2 et G_1 étant deux groupes discrets soumis à certaines conditions, on caractérise les applications φ de G_2 dans G_1 telles que, pour toute fonction f presque-périodique sur G_1, la fonction $f\circ\varphi$ soit presque-périodique sur G_2.

1. Si G est un groupe discret, on désigne par A (G) l'ensemble des fonctions presque-périodiques sur G. On dit qu'une application φ de G_2 dans G_1 est *A-régulière* si, pour toute $f\in A(G_1)$, on a $f\circ\varphi\in A(G_2)$. [On pose $f\circ\varphi(x)=f(\varphi(x))$]. Dans toute la suite G_1 (mais non nécessairement G_2) est abélien, et noté additivement. On désigne par T le groupe multiplicatif des nombres complexes de module un; par $\hat{G}_1$ le groupe dual de G_1; si $\hat{x}\in\hat{G}_1$ et $x\in G_1$, on note $\langle \hat{x}, x\rangle$ la valeur en x du caractère $\hat{x}$; enfin μ sera la mesure de Haar sur $\hat{G}_1$ telle que $\mu(\hat{G}_1)=1$.

2. *Une condition nécessaire.* — Proposition. — *Soient* G_2 *et* G_1 *deux groupes discrets dénombrables,* G_1 *étant de plus isomorphe à un sous-groupe de* T. *Si* φ *est une application* A-*régulière de* G_2 *dans* G_1, *il existe un sous-groupe* L *invariant et d'indice fini dans* G_2 *tel que, pour chaque couple* y, y' *d'éléments de* G_2 *situés dans une même classe* mod L, G_2 *ait une image finie dans* G_1 *par l'application* $x\to\varphi(yx)-\varphi(y'x)$.

Lemme. — *Soit* $S=(n_1, n_2, \ldots, n_q, \ldots)$ *une suite strictement croissante d'entiers positifs telle que, si* $\nu(n)$ *désigne le nombre d'entiers* $\leq n$ *qui* $\in S$, *on ait* $\overline{\lim_{n\to\infty}}\ \nu(n)/n\neq 0$. *Si* $\varepsilon>0$, *soit* $Z(\varepsilon)$ *l'ensemble des* $z\in T$ *tels que, pour tout* $n_q\in S$, *on ait* $|1-z^{n_q}|\leq\varepsilon$. *Alors* $Z(\varepsilon)$ *est fini dès que* $\varepsilon\leq\varepsilon_0$, *où* $\varepsilon_0>0$ *est un nombre indépendant de la suite* S.

La démonstration du lemme s'articule comme suit. Il suffit de montrer que le point $z=1$ est isolé dans $Z(2\varepsilon_0)$. Raisonnant par l'absurde, on suppose l'existence d'une suite infinie d'angles $\theta_p>0$ telle que les $e^{i\theta_p}\in Z(2\varepsilon_0)$ et que $\lim_{p\to\infty}\theta_p=0$. Notons s_p la suite de *tous* les entiers $q\geq 1$ tels que $|1-e^{iq\theta_p}|\leq 2\varepsilon_0$, et $t_p=\bigcap_{i=1}^{p} s_i$; soit enfin $\nu_p(n)$ le nombre d'entiers $\leq n$ qui $\in t_p$. En étudiant la structure des suites t_p, on montre que, si l'on choisit ε_0 assez petit et la suite θ_p assez rapidement décroissante, il existe

pour tout $p \geqq 1$ un entier N_p et un nombre λ_p tels que $\lim_{p\to\infty} \lambda_p = 0$, et que $n \geqq N_p$ entraîne $\nu_p(n)/n \leqq \lambda_p$, ce qui contredit l'hypothèse sur S.

Pour démontrer la *proposition*, on établit d'abord qu'il existe des $y_1, \ldots, y_k \in G_2$, un recouvrement de G_2 par des ensembles $F_1, \ldots, F_k$ et, pour tout $i = 1, 2, \ldots, k$ et tout $y \in F_i$, un fermé $E_i(y) \subset \hat{G}_1$ tels que : 1° $\mu[E_i(y)] \neq 0$; 2° quels que soient $x \in G_2$ et $\hat{x} \in E_i(y)$,

$$|1 - \langle \hat{x}, \varphi(yx) - \varphi(y_i x) \rangle| \leqq \varepsilon_0.$$

Alors soit $\hat{a} \in \hat{G}_1$ tel que l'application $x \to \langle \hat{a}, x \rangle$ de G_1 dans T soit injective. On sait [1] que les multiples entiers $n\hat{a}$ sont *équirépartis* dans $\hat{G}_1$ pour la mesure μ. La suite S des entiers positifs n_q tels que $n_q \hat{a} \in E_i(y)$ satisfait à l'hypothèse du lemme; on en déduit que G_2 a une image finie par l'application $x \to \varphi(yx) - \varphi(y_i x)$, et la proposition en découle aisément.

3. *Remarque préliminaire.* — Soient G un groupe topologique, f une fonction continue presque-périodique sur G qui ne prend qu'un nombre *fini* de valeurs distinctes. Alors il existe un sous-groupe H invariant et *d'indice fini* dans G tel que f soit constante sur chaque classe de G mod H.

Théorème 1. — *Soit G_2 un groupe dénombrable n'admettant pas de sous-groupe d'indice fini $\neq G_2$, et soit G_1 un groupe abélien quelconque. Pour qu'une application φ de G_2 dans G_1 soit A-régulière, il faut et il suffit qu'elle soit de la forme*

$$\varphi(x) = h + \sigma(x) \qquad (x \in G_2),$$

où σ est un homomorphisme de G_2 dans G_1, et h un élément fixe de G_1.

On le voit en appliquant la proposition, la remarque préliminaire, et le fait que G_1 est séparé par l'ensemble de ses caractères.

4. Soient G_2, G_1 deux groupes, G_1 étant abélien, et H un sous-groupe invariant et d'indice fini dans G_2. Pour une application φ de G_2 dans G_1, les propriétés suivantes sont équivalentes : (P_1) pour tout $y \in H$, l'application $x \to \varphi(yx) - \varphi(x)$ de G_2 dans G_1 est constante sur chaque classe de G_2 mod H; (P_2) si $x_j (j = 1, 2, \ldots, p)$ sont des représentants des classes de G_2 mod H, il existe : *a*. des homomorphismes σ_j de H dans G_1; *b*. des $h_j \in G_1$, tels que, pour tout $j = 1, 2, \ldots, p$, et pour tout $y \in H$, on ait

$$\varphi(yx_j) = h_j + \sigma_j(y).$$

On dira qu'une telle application φ est *linéaire par morceaux*, et que H lui est *associé*. Toute application linéaire par morceaux est A-régulière; réciproquement :

Théorème 2. — *Soir G_2 un groupe à génération finie, et soit G_1 un groupe abélien quelconque. Pour qu'une application de G_2 dans G_1 soit A-régulière, il faut et il suffit qu'elle soit linéaire par morceaux* [2].

Démonstration. — Soit $\mathcal{L}$ l'ensemble des sous-groupes invariants et d'indice fini dans G_2.

a. On suppose d'abord $G_1 \subset T$. Soient L le sous-groupe introduit en 2,

u_i des représentants des classes de $G_2 \bmod L$ ($i = 1, 2, \ldots, k$); on pose $\varphi_i(x) = \varphi(xu_i)$, pour tout $i = 1, 2, \ldots, k$ et tout $x \in L$. On déduit de la proposition et de la remarque faite en 3 qu'à tout $y \in L$ on peut associer $H_y \in \mathcal{L}$, $H_y \subset L$ tel que l'application $x \to \varphi_i(yx) - \varphi_i(x)$ soit constante sur chaque classe de L mod H_y. Soient alors y_r des générateurs de L ($r = 1, 2, \ldots, n$); φ_i est linéaire par morceaux, le sous-groupe $\bigcap_{r=1}^{r=n} H_{y_r}$ lui étant associé, d'où suit que φ est linéaire par morceaux.

b. Le cas où G_1 est quelconque se ramène au précédent en vertu de la remarque suivante : pour que φ soit une application linéaire par morceaux de G_2 dans G_1, il suffit que, pour tout $\hat{x} \in \hat{G}_1$, l'application $\hat{x} \circ \varphi$ de G_2 dans T soit linéaire par morceaux. Pour établir ce dernier point, soit $H_{\hat{x}} \in \mathcal{L}$ et associé à $\hat{x} \circ \varphi$, et, pour tout $K \in \mathcal{L}$, soit E (K) l'ensemble des $\hat{x} \in \hat{G}_1$ tels que K soit associé à $\hat{x} \circ \varphi$. En appliquant le théorème de Baire, on montre qu'il existe au moins un $K_0 \in \mathcal{L}$ tel que $\hat{G}_1$ soit recouvert par un nombre fini de translatés de E (K_0), $\hat{x}_i + E(K_0)$ ($i = 1, 2, \ldots, p$). Posant alors

$$H = K_0 \cap H_{\hat{x}_1} \cap \ldots \cap H_{\hat{x}_p},$$

on voit que φ est linéaire par morceaux, le sous-groupe H lui étant associé.

(1) *Cf.* B. ECKMANN, *Commentarii Math. Helvetici*, 17, 1944, p. 249-263.
(2) Pour le cas $G_1 = G_2 = Z$, *cf.* W. RUDIN, *Acta Mathematica*, 95, 1956, p. 47-48.

TOPOLOGIE. — *Sur la parité du nombre des composantes de Taît des réseaux cubiques sans isthmes associés au problème des quatre couleurs.* Note (*) de M. **Léopold Vigneron**, présentée par M. Georges Darmois.

Soient R_1 une solution particulière de coloration trichrome des arêtes d'un réseau cubique R à n sommets, s_1 la somme des indices de Heawood, t_1 le nombre de composantes de Taît dans R_1. On montre que : 1° t_1 a la même parité que $a_1 = n/2 + s_{1/4}$; 2° t a la même parité pour toutes les solutions d'un même groupe de Kempe.

On admettra que p_1, nombre des nœuds positifs de R_1, est supérieur à q_1, nombre des nœuds négatifs, au besoin on inversera les indices. On a

$$n = p_1 + q_1, \qquad s_1 = p_1 - q_1.$$

La figure 1 montre comment *modifier localement* R_1 *en supprimant une paire de sommets d'indices opposés liés par une arête :* le nouveau réseau coloré obtenu a deux sommets de moins.

Les régions E et E′ étaient séparées de F par des arêtes de la même couleur : elles avaient même couleur, et ne pouvaient avoir de frontière commune. Après, E et E′ sont fusionnées en une région unique E″, aucun isthme n'a pu apparaître.

Si E et E′ formaient une seule région, le nouveau réseau est formé de deux sous-réseaux indépendants. Si, de plus, F n'avait que deux côtés, F devient un kyste encerclé par E″, un des sous-réseaux dégénère en un contour fermé unicolore.

Une suppression de paire de sommets (+ —) change la parité de t. — Seules ont pu être modifiées les composantes de Taît qui passaient en M ou en N; vérifions la proposition dans tous les cas possibles :

Dans le cas général : la composante $\alpha\beta$ (PMNQ...P) est conservée, elle perd deux arêtes (PQ remplace PM + MN + NQ); il en est de même pour la composante $\gamma\alpha$ (RMNS...R). Ou bien (*fig.* 2) il y avait une seule composante $\beta\gamma$ passant par M et N avant, et il y en a deux après, ou bien (*fig.* 3) il y avait deux composantes $\beta\gamma$ avant et il y en a une seule après.

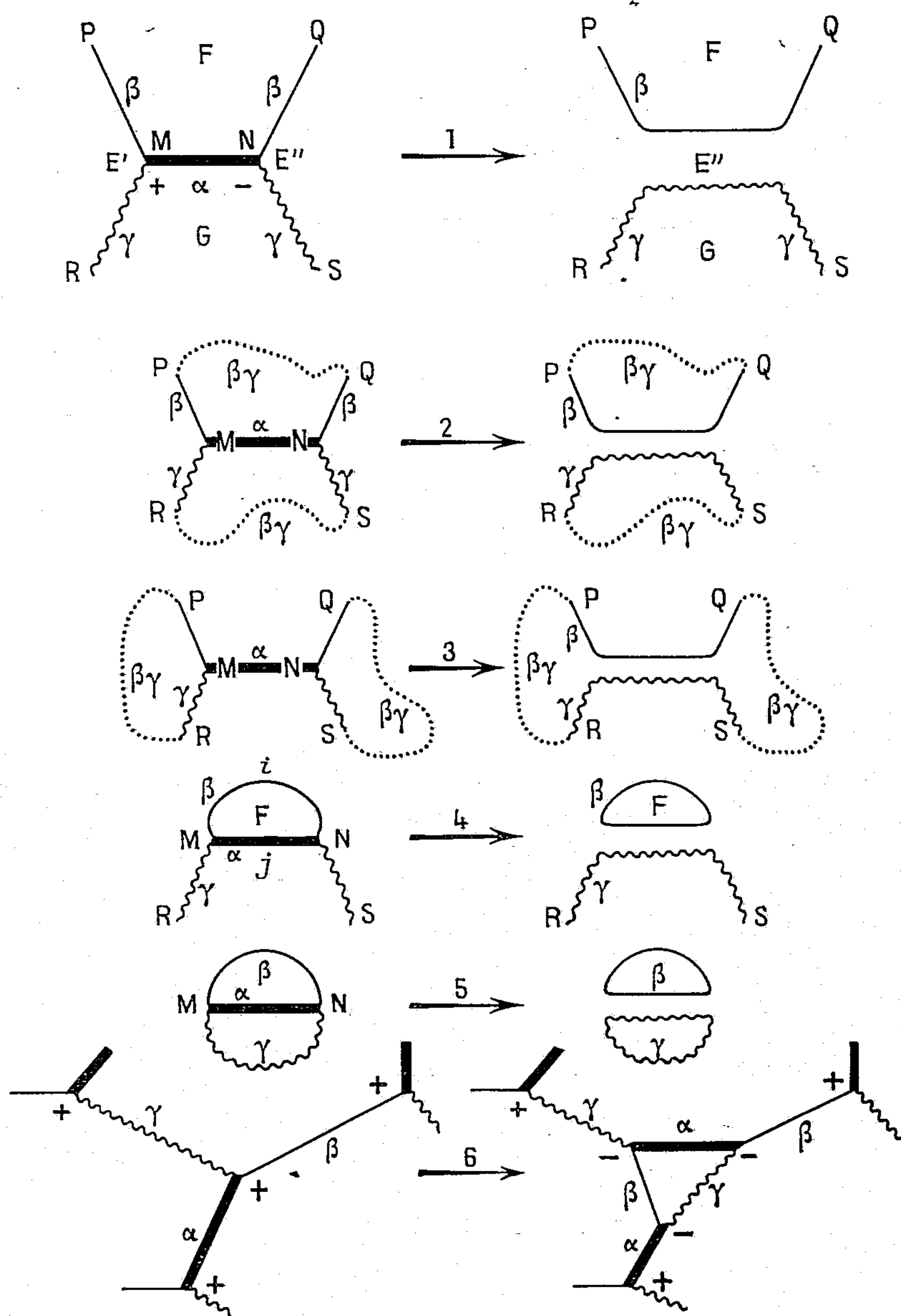
Dans le cas particulier de la figure 4 : F avait deux côtés et est devenue un kyste, les composantes $\beta\gamma$ (RMiNS...R) et $\gamma\alpha$ (RMjNS...R) ont perdu des arêtes mais subsistent, la composante $\alpha\beta$ (MjNiM) dégénère en un contour fermé unicolore et disparaît.

La figure 5 représente un cas encore plus particulier : à la fois F et G avaient deux côtés. Les trois composantes $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\alpha$ disparaissent.

Étude de la parité de t_1. — Si q_1 n'est pas nul, au moins un sommet — est lié par une arête à un sommet +. Supprimons cette paire, continuons : après q_1 suppressions on aboutit à un réseau coloré R_2 à sommets tous

positifs, plus simple que R_1 :

$$p_2 = p_1 - q_1 = s_1,$$
$$q_2 = q_1 - q_1 = 0,$$
$$n_2 = p_2 + q_2 = s_1.$$



Une troncature (*fig.* 6) supprime un sommet +, introduit trois sommets —, perturbe localement les composantes de Taît sans changer leur nombre; immédiatement, on utilisera les trois sommets — apparus pour supprimer trois paires. Après k troncatures accompagnées des $3k$ suppressions corrélatives, on aura un réseau coloré R_3 encore plus simple

que R_2 :

$$p_3 = p_2 - k - 3k = s_1 - 4k,$$
$$q_3 = q_2 + 3k - 3k = 0,$$
$$n_3 = p_3 + q_3 = s_1 - 4k.$$

J'ai montré (¹), (²) que s_1 est un multiple de 4. En prenant $k = s_1/4$ on peut annuler n_3 : R_3 est dégénéré en contours unicolores et comprend zéro composante de Taït. Entre R_1 et R_3 sont intervenues a_1 suppressions, la parité de t a changé a fois, la parité finale est celle de zéro. *La parité initiale, celle de t_1, est donc la même que celle de a_1.* On a

$$a_1 = q_1 + 3k = \frac{n - s_1}{2} + \frac{3s_1}{4} = \frac{n}{2} + \frac{s_1}{4}.$$

On pourrait objecter à cette démonstration qu'à un certain moment une suppression a pu couper un réseau R′ en deux sous-réseaux R″ et R‴. Si la propriété est vraie pour R″ et R‴, montrons qu'elle l'est pour R′ : t'', dans R″, a même parité que a''; t''', dans R‴, a même parité que a'''; $(t'' + t''')$, dans (R″ + R‴) a même parité que $(a'' + a''')$. Avant coupure par suppression de paire, t' dans R′, avait même parité que $(a'' + a''' + 1)$, on vérifie immédiatement que ce dernier nombre n'est autre que a'.

On vérifie que le théorème est vrai dans les réseaux les plus simples : il l'est donc sans restriction dans le cas général.

t A MÊME PARITÉ POUR TOUTES LES SOLUTIONS R_i DU MÊME GROUPE DE KEMPE. — Pour toutes, n est le même. J'ai montré (²) qu'à l'intérieur d'un groupe de Kempe, les s diffèrent d'un multiple de 8 ou sont égaux : les $s/4$ diffèrent d'un nombre pair, les a, donc aussi les t, ont même parité.

Connaissant deux solutions particulières R_j, R_k d'un réseau R, si t_j et t_k ont des parités différentes, elles n'appartiennent sûrement pas au même groupe de Kempe; si t_j et t_k ont même parité, on ne peut rien dire.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(¹) L. VIGNERON, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 705.

(²) L. VIGNERON, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 770.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les classes de Gelfand et Shilov.* Note (*) de M. **Szolem Mandelbrojt**, présentée par M. Paul Montel.

Nous conservons les notations de notre Note précédente [1]. Nous dirons, en plus, que la suite $\{N_n\}$ est une suite *duale* de la suite $\{M_n\}$ si la classe $S(\{M_n\}, \{N_n\})$ n'est pas vide (contient une fonction non identiquement nulle). Avec $\mu_n = M_{n-1}/M_n$ $(n \geq 1)$, $\mu_0 = 1$, et en supposant $\sum \mu_n^2 < \infty$, posons pour $y > 0$:

$$\mathfrak{M}(y) = y \sum_{\mu_n y > 1} \mu_n + y^2 \sum_{\mu_n y \leq 1} \mu_n^2,$$

et soit $\nu(x)$ la fonction inverse de la fonction $\mathfrak{M}$; $(\nu[\mathfrak{M}(y)] = y)$. Le théorème de la Note précédente conduit au théorème suivant :

Théorème I. — *Si $\sum \mu_n^2 < \infty$, la suite $\{N_n\}$ définie par*

$$(1) \qquad N_n = \frac{n!}{[\nu(n)]^n} \quad (n \geq 1), \qquad N_0 = 1,$$

est une suite duale de la suite $\{M_n\}$.

La fonction $f = \lim f_n$, construite dans la Note précédente, satisfait aux conditions

$$|x^p f^{(n)}(x)| \leq k^n M_n \operatorname{Sup}_{x \geq 0}(|x^p| e^{-A_1(x)}) = k^n M_n R_p,$$

où

$$(2) \qquad \begin{aligned} \log R_p &= \operatorname{Sup}_{x \geq 0}\left[p \log x - \operatorname{Sup}_{y \geq 0}(xy - \mathfrak{M}(y))\right] \\ &\leq \operatorname{Sup}_{x \geq 0}[p \log x - xy + \mathfrak{M}(y)] \\ &= \log p! - (p \log y - \mathfrak{M}(y)) + O(1) \end{aligned}$$

quel que soit $y \geq 0$ (O uniforme). On voit ainsi que $0 < \alpha < (R_n/N_n)^{1/n} < \beta < \infty$.

En réalité, l'introduction du facteur x^p permet de compléter d'une façon intéressante la notion même de quasi-analyticité, sans qu'on soit obligé de connaître la norme de $x^p f^{(n)}(x)$ pour toutes les puissances p, pour chaque n. D'ailleurs, il est aussi intéressant de considérer les fonctions indéfiniment dérivables sur une demi-droite.

Soit $\{p_n\}$ une suite d'entiers positifs, et soit $\{M_n\}$ une suite de nombres positifs. Désignons par $Q(\{p_n\}, \{M_n\})$ l'ensemble des fonctions indéfiniment dérivables sur $[1, \infty]$, et possédant les propriétés suivantes :

$$(3) \qquad \lim_{x=\infty} x^p f^{(n)}(x) = 0,$$

pour tout entier $p \geq 0$, et pour tout entier $n \geq 0$;

$$(4) \qquad |x^{p_n} f^{(n)}(x)| \leq k^n M_n \quad (n \geq 1,\ k = k_f).$$

On peut démontrer le théorème suivant :

Théorème II. — *Si* $p_n > n$ $(n \geq 1)$, *et si, en posant*

(5) $$R_n = \frac{M_n}{\left(\frac{p_n}{n} - 1\right)^{2n}},$$

la classe $C\{R_n\}$ *est quasi analytique, la classe* $Q(\{p_n\}, \{M_n\})$ *est vide.*

Dans cet énoncé on ne peut pas remplacer dans (5) : $(p_n/n - 1)^{2n}$ par $(p_n/n - 1)^n$.

Corollaire. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que la classe* $Q(\{kn\}, \{M_n\})$, *où* $k > 0$ *est une constante, soit vide est que la classe* $C\{M_n\}$ *soit quasi analytique.*

On peut remplacer dans ce corollaire kn par p_n avec $0 < \alpha < p_n/n < \beta < \infty$.

On démontre le théorème II, en considérant $\varphi(x) = f(e^{1/x})$ où $f \in Q(\{p_n\}, \{M_n\})$, et en apppliquant la formule de Fà di Bruno. On utilise aussi le lemme simple que voici :

Soit f une fonction satisfaisant à (3), *et posons* $m_{n,p} = \sup_{x \geq 1} |x^p f^{(n)}(x)|$. *On a pour* $k \geq n$:

$$\frac{m_{n,p}}{(p-1)!} \leq \frac{m_{k,p+k-n}}{(k-n+p-1)!}.$$

Par exemple, si $f \not\equiv 0$, on a $m_{k,k}/(k-1)! \geq c$ $(c > 0)$. L'exemple $f = e^{-x}$ montre qu'on peut avoir $m_{k,k}/(k-1)! \leq ak^{1/2}$.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) S. Mandelbrojt, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2144.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur le rôle de la transformation de Fourier dans quelques problèmes d'approximation.* Note (*) de M. **Paul-L. Butzer**, présentée par M. Paul Montel.

Les dix dernières années ont donné de nombreux résultats sur les classes de saturation des procédés de sommation des séries de Fourier ainsi que sur les intégrales singulières. J'ai généralisé (3) le problème [d'abord posé par M. Favard (5) puis ensuite étudié par M. Zamansky (8)] en le posant pour les semi-groupes d'opérateurs dans un espace de Banach, donnant en particulier les classes de saturation du procédé d'Abel, de l'intégrale de Gauss-Weierstrass et Poisson-Cauchy pour l'espace L^p, $p > 1$, qui est réflexif. Les récents Mémoires de M. Favard (5), ainsi que ceux de MM. S. Aljančić (1), Buchwalter (2), Sunouchi et Watari (7) traitent ce problème par les procédés de Cesàro $C^{(k)}$, de Riesz $R^{(k,\lambda)}$, de Hölder $H^{(k)}$, de Lambert, de Gauss, des séries de Fourier des fonctions périodiques dans l'espace $C(-\pi, \pi)$ et $L^p(-\pi, \pi)$ pour $p \geqq 1$.

Nous allons donner ci-dessous des théorèmes pour les intégrales singulières qui constituent des procédés de sommation de l'intégrale de Fourier des fonctions non-périodiques dans l'espace $L^1(-\infty, \infty)$. Soit

$$(1) \qquad T_\rho(x) = \frac{\rho}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x+u)\, k(\rho u)\, du \qquad (\rho > 0)$$

une intégrale singulière ou le noyau $k(u)$ possède les propriétés :

(i) $k \in L^1(-\infty, \infty)$;

(ii) $k(u) = k(-u)$, $k(u)$ positif;

(iii) $\left(1/\sqrt{2\pi}\right) \int_{-\infty}^{\infty} k(u)\, du = 1$,

et (iv) $k(u)$ est monotone décroissant pour $0 \leqq u < +\infty$ ou (iv)* il existe un $k^*(u)$ tel que $|k(u)| \leqq k^*(u)$ avec $k^* \in L^1(-\infty, \infty)$. De cette hypothèse il suit que si $f \in L^1(-\infty, \infty)$, alors

$$D_\rho(T, f) = \| T_\rho(x) - f(x) \|_1 \equiv \int_{-\infty}^{\infty} |f(x) - T_\rho(x)|\, dx \to 0$$

pour $\rho \to \infty$. Pour étudier la vitesse de l'approximation nous introduisons (3) la transformée de Fourier de f :

$$\mathcal{F}[f] = \hat{f}, \qquad \hat{f}(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ivx} f(x)\, dx$$

et de k donné par $\mathcal{F}[k] = \hat{k}$, ainsi que la transformée de Fourier-Stieltjes de g,

$$\hat{g}(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ivx}\, dg(x).$$

Théorème 1. — *Soient* $T_\rho(x)$, $f \in L^1(-\infty, \infty)$ *et* $k(u)$ *satisfaisant aux*

conditions ci-dessus. Supposons qu'il existe une constante c quelconque et des constantes positives γ, λ *telles que*

(2) $$\lim_{\rho \to \infty} \rho^{\gamma}\left[1 - \hat{k}\left(\frac{\nu}{\rho}\right)\right] = c\,|\nu|^{\lambda},$$

quelle que soit le nombre réel ν.

a. Si $D_\rho(T, f) = o(\rho^{-\gamma})$, *alors* $f(x) = 0$ *presque partout sur* $(-\infty, \infty)$.

b. Si $D_\rho(T, f) = O(\rho^{-\gamma})$, *alors il existe une fonction g à variation bornée sur* $(-\infty, \infty)$ *telle que* $c\,|\nu|^{\lambda} \hat{f}(\nu) = \hat{g}(\nu)$ *pour tout* ν.

Les intégrales singulières de type $T_\rho(x)$ peuvent être écrites comme suit :

$$T_\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} S\left(\frac{\nu}{\rho}\right) \hat{f}(\nu)\, e^{i\nu x}\, d\nu,$$

où $S(\nu)$ est une fonction sommatoire convenable, c'est-à-dire on peut considérer toutes les intégrales comme un procédé de sommation d'une intégrale de Fourier.

Voici quelques applications de ce théorème. Soit

(3) $$\sigma_n(x) = \frac{1}{2\pi(n+1)} \int_{-\infty}^{\infty} f(x+u) \left[\frac{\sin(n+1)\frac{u}{2}}{\frac{u}{2}}\right]^2 du$$

l'intégrale de type (1) de Fejér de $f \in L^1(-\infty, \infty)$, et $D_n(\sigma, f) = \| \sigma_n(x) - f(x) \|_1$.

Théorème 2. — *Soit* $f \in L^1(-\infty, \infty)$. *Si* $D_n(\sigma, f) = o(1/n)$, *alors f est presque partout nulle. Si* $D_n(\sigma, f) = O(1/n)$, *alors il existe une fonction g à variation bornée sur* $(-\infty, \infty)$ *telle que* $|\nu|\, \hat{f}(\nu) = \hat{g}(\nu)$ *pour tout* ν.

Pour l'intégrale de Cauchy-Poisson pour $t > 0$:

$$P(t, x) = \frac{t}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x+u)}{t^2 + u^2}\, du,$$

on a

Théorème 3. — *Si* $D_t(P, f) = o(t)$, $t \downarrow 0$, $f = 0$ p. p. *Si* $D_t(P, f) = O(t)$, *alors la conclusion est la même que dans le théorème précédent.*

Soit $W(t, x)$ l'intégrale de Gauss-Weierstrass de f

$$W(t, x) = \frac{1}{2\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x+u)\, e^{-\frac{u^2}{4t}}\, du.$$

Théorème 4. — *Si* $D_t(W, f) = o(t)$, $t \downarrow 0$, *alors* $f = 0$ p. p. *Si* $D_t(W, f) = O(t)$, $\nu^2 \hat{f}(\nu)$ *est la transformée de Fourier-Stieltjes d'une fonction g à variation bornée sur* $(-\infty, \infty)$.

M. de Leeuw [6] qui a généralisé les méthodes que j'ai introduites [3] a également obtenu les résultats des théorèmes 3 et 4, mais la nouvelle méthode fondée sur la transformation de Fourier est plus directe.

Il est important de noter qu'un résultat inverse de celui démontré au théorème 1 est vrai pour les intégrales singulières données ci-dessus. La

classe de saturation de $T_\rho(x)$ de $f(x) \in L^1(-\infty, \infty)$ est l'ensemble des fonctions f pour lesquelles $c|v|^\gamma \hat{f}(v)$ est la transformée de Fourier-Stieltjes d'une fonction g à variation bornée sur $(-\infty, \infty)$ et l'ordre de la meilleure approximation est $\rho^{-\gamma}$.

Je publierai prochainement les démonstrations des théorèmes précédents, ainsi que la généralisation du théorème 1 à l'espace $L^p(-\infty, \infty)$ pour $1 < p \leq 2$.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) S. Aljančić, *Pub. Insti. Math. Acad. Belgrade*, 12, 1958, p. 109-124.
(2) Buchwalter, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 909.
(3) Butzer, *Math. Ann.*, 133, 1957, p. 410-425.
(4) Butzer, *Nederl. Ayad. Wetensch. Proc.*, série A (sous presse).
(5) Favard, *J. Math. pures et appl.*, 36, 1957, p. 359-372.
(6) de Leeuw, *Math. Z.* (sous presse).
(7) Sunouchi et Watari, *Proc. Japan Acad.*, 34, 1958, p. 477-481.
(8) Zamansky, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 66, 1949, p. 19-93.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Approximation de fonctions par des sommes d'exponentielles.* Note de Mlle **Aimée Baillette**, présentée par M. Paul Montel.

On étudie dans cette Note le problème suivant :

Soient $\Lambda = \{\lambda_n\}$ une suite réelle croissante positive; $\mathcal{H}(\Omega)$ l'espace vectoriel des fonctions holomorphes dans un ouvert Ω du plan complexe, muni de la topologie de la convergence compacte; $\mathcal{H}_\Lambda(\Omega)$ le sous-espace fermé engendré par $\{e^{-\lambda_n z}\}$.

Λ et Ω étant donnés, on se propose de chercher dans quels domaines Δ aussi étendus que possible, on peut prolonger toute fonction $f \in \mathcal{H}_\Lambda(\Omega)$ de telle sorte que

$$\sup_{Z \in \Delta} |f(Z)| < A \sup_{z \in \Omega} |f(z)|, \tag{1}$$

A étant une constante qui dépend de Λ, Δ et Ω.

Des solutions partielles sont indiquées par J. P. Kahane (1).

On obtient le théorème suivant qui généralise un résultat de (2) :

Théorème. — *Soient Λ une suite telle que*

$$L = \lim_{\xi \to 1-0} \overline{\lim_{r \to \infty}} \frac{n(r) - n(r\xi)}{r} < \infty \qquad \left[n(r) = \sum_{\lambda_n < r} 1 \right]$$

et Ω un ouvert contenant le diagramme conjugué de la fonction

$$C(w) = \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{w^2}{\lambda_n^2}\right).$$

1. *Toute fonction $f \in \mathcal{H}_\Lambda(\Omega)$ peut être prolongée au sens de* (1) *en tout point $Z = X + iY$ du domaine Δ défini par $|Z| \leq e^{aX} \# X \geq X_0$, pourvu que $a < 1/L$ et $X_0 > X_0(a)$.*

2. *Il existe une fonction $f \in \mathcal{H}_\Lambda(\Omega)$ qui, dans tout domaine Δ tel que $a > 1/L$, est non prolongeable au sens de* (1).

Remarque. — Si $L < \infty$ la suite Λ a une densité supérieure

$$D^{\cdot} = \overline{\lim_{r \to \infty}} \frac{n(r)}{r} < \infty.$$

Inversement si $D^{\cdot} < \infty$ on a $L < \infty$ car $L \leq D^{\cdot}$.

Corollaire. — *Soient $\mathcal{C}(I)$ l'espace des fonctions continues sur un intervalle I et $\mathcal{C}_\Lambda(I)$ le sous-espace fermé engendré par $\{e^{-\lambda_n X}\}$. Si $\mathcal{C}_\Lambda(I) \neq \mathcal{C}(I)$, toute fonction $f \in \mathcal{C}_\Lambda(I)$ peut être prolongée en tout point du domaine Δ, quels que soient a et $X_0 > 0$; f satisfait* (1).

On obtient ainsi des domaines plus étendus que ceux obtenus dans (3).

La démonstration du théorème repose sur le lemme suivant qui généralise un lemme de (²) :

LEMME. — *Soient deux nombres* L_1 *et* L_2, $L_2 < L < L_1$. *On a*

$$-L_1 \log \frac{1}{|\theta|} < \varlimsup_{r \to \infty} \frac{\log|C(re^{i\theta})|}{r} < -L_2 \log \frac{1}{|\theta|}$$

pourvu que $0 < |\theta| < \theta_0 (L_1, L_2)$.

Si $f \in \mathcal{H}_\Lambda(\Omega)$ et si $Z \in \Delta$ on définit $f(Z)$ comme dans (¹) par

$$f(Z) = \int_\Omega f(z)\, d\mu_Z(z),$$

$d\mu_Z(z)$ étant une mesure à support dans Ω définie par sa transformée

$$M_Z(w) = \int_\Omega e^{iwz}\, d\mu_Z(z) = C(w) A_Z(w),$$

$A_Z(w)$ est une fonction méromorphe de partie polaire $\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\lambda_n Z}/[(w+\lambda_n)C'(-\lambda_n)]$ définie à l'aide de l'intégrale

$$B_Z(w) = \frac{1}{2i\pi} \int_{\Gamma_Z} \frac{e^{iw'Z}}{C(w')(w-w')}\, dw'$$

(Γ_Z est formé des demi-droites $w' = re^{i(\pi \pm \omega_Z)}$, $\operatorname{tg} \omega_Z = \eta/|Z|$, $\eta > 0$ assez petit). Si $a < 1/L$ et $X_0 > X_0(a)$ on déduit du lemme que $|A_Z(w)| < A = \text{Cte}$, ce qui démontre la première partie du théorème.

D'autre part la fonction $f(z) = (1/2i\pi) \int_{\Gamma_0} [e^{-iw(z+b)}/C(w)]\, du$ appartient à $\mathcal{H}_\Lambda(\Omega)$. ($\Gamma_0$ est formé des demi-droites $w = re^{\pm i\theta}$ et b est une constante convenablement choisie.) En utilisant le lemme, on en déduit comme dans (²) que f possède dans le domaine Δ une infinité de points singuliers aussi éloignés qu'on voudra si $a > 1/L$, ce qui achève de démontrer le théorème.

(¹) J.-P. KAHANE, *Mean periodic functions*, Tata Institute of Fundamental Research Bombay, 1959.

(²) A. F. LÉONTIEV, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 108, nº 1, 1956 (en russe).

(³) L. SCHWARTZ, *Étude des sommes d'exponentielles réelles*, Hermann, Paris, 2ᵉ éd., 1959.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur des cas où l'inégalité fondamentale de M. S. Mandelbrojt peut être précisée.* Note de M. **Ferran Sunyer i Balaguer**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On démontre sommairement que, lorsque la série des inverses des exposants est rapidement convergente, l'inégalité fondamentale de Mandelbrojt peut être précisée.

Dans cette Note nous verrons que, lorsque la série $\sum (1/\lambda_n)$ converge rapidement et régulièrement, l'inégalité fondamentale de Mandelbrojt [1] peut être précisée. D'ailleurs, lorsque nous emploierons une notation sans la définir, sa définition sera celle de S. Mandelbrojt [1].

1. Si $\{\lambda_n\}$ est une suite de nombres positifs croissants telle que $\sum (1/\lambda_n) < \infty$, nous écrirons

$$q_k(z) = \prod_{n\neq k}\left(1+\frac{q}{\lambda_n}\right) = \sum_0^{\infty} c_n^{(k)} z^n, \qquad q_k^{\star} = \prod_{n\neq k} \frac{\lambda_n}{|\lambda_k - \lambda_n|}$$

et

$$Q_k(R) = \int_0^{\infty} e^{-Rt} q_k(t)\, dt \qquad (R > 0).$$

Alors on peut donner la définition suivante :

Hypothèse $A_c^{(k)}(g(\sigma), p(\sigma), \{\lambda_n\})$. — *Soit* $\lim\limits_{\sigma=\infty} g(\sigma) = g$, *s'il existe une fonction continue non croissante* $h(\sigma)$, *avec* $\lim\limits_{\sigma=\infty} h(\sigma) = h$, *telle que*

$$h < g, \ \mathrm{l.g}\, Q_k(\pi h(\sigma)) < p(\sigma) + M \qquad (M < \infty, \ \sigma > \sigma_0),$$

$$\int^{\infty} |p(\sigma) - \log Q_k(\pi h(\sigma))| \exp\left(-\frac{1}{2}\int^{\sigma} \frac{dx}{g(x) - h(x)}\right) d\sigma = \infty,$$

on dira que les fonctions $g(\sigma)$, $p(\sigma)$ *et la suite* $\{\lambda_n$ *satisfont à l'hypothèse* $A_c^{(k)}(g(\sigma), p(\sigma), \{\lambda_n\})$.

Avec cette définition on peut énoncer le théorème suivant :

Théorème. — 1° $\{\lambda_n\}$ *est une suite telle que* $0 < \lambda_1 < \ldots < \lambda_n < \ldots$ *et* $\sum (1/\lambda_n) < \infty$; Δ *est un domaine du plan* $s = \sigma + it$ *donné par* $\sigma > a$, $|t| < \pi g(\sigma)$, *où* $g(\sigma)$ *est une fonction continue, à variation bornée et telle que* $g(\sigma) > 0$, $\lim g(\sigma) > 0$.

2° $F(s)$ *est une fonction holomorphe dans* Δ *et peut être prolongée analytiquement de* Δ *à travers un canal de largeur quelconque* $\delta > 0$ *jusqu'au cercle* $\overline{C(s_0, \pi R)}$.

3° *La suite* $\{d_n\}$ *et l'entier positif* k *sont tels que les sommes* $\sum_1^m d_n e^{-\lambda_n s}$ *avec* $m \geqq k$ *représentent* $F(s)$ *dans* Δ *avec une précision logarithmique* $p_k(\sigma)$.

Si les fonctions $g(\sigma)$, $p_k(\sigma)$ *et la suite* $\{\lambda_n\}$ *satisfont à l'hypothèse* $A_c^{(k)} g(\sigma)$, $p_k(\sigma)$, $\{\lambda_n\})$ *on a*

Conclusion α :

$$|d_k| \leq (\pi R Q_k(\pi R)\, q_k^{\star} M(s_0, R)\, e^{\lambda_k \sigma_0},$$

où $M(s_0, R) = \max|F(s)|\,(s \in \overline{C(s_0, \pi R)})$.

Conclusion β. — *Il existe une suite de polynomes* $\left\{\psi_m(s) = \sum_1^m a_n^{(m)} e^{-\lambda_n s}\right\}$ *qui converge uniformément vers* $F(s)$ *dans tout domaine fermé intérieur au domaine d'holomorphie de* $F(s)$ *et ces polynomes vérifient*

$$|\psi_m(s_0)| \leq \pi R Q_k(\pi R)\, M(s_0, R)$$

et $a_k^{(m)} = b_k^{(m)} d_k$, *avec* $\lim\limits_{m=\infty} b_k^{(m)} = 1$.

La condition 1° de ce théorème est plus restrictive que la condition 1° du théorème 3.7.1 de Mandelbrojt [1] car nous supposons que $\sum (1/\lambda_n) < \infty$, tandis que Mandelbrojt suppose seulement que $\{\lambda_n\}$ est de densité moyenne supérieure finie. Par contre, lorsque la série $\sum (1/\lambda_n)$ converge très rapidement et régulièrement, c'est-à-dire si l'on peut vérifier la condition

(1) Il existe une fonction $V(\lambda)$ telle que $\lim\limits_{\lambda=\infty} (N(\lambda)/V(\lambda)) = 1$ et que pour un $\rho < 2/3$, la $V(\lambda)/\lambda^{\rho}$ est une fonction non croissante de λ, pour λ suffisamment grand.

l'hypothèse $A_c^{(k)}$ est moins restrictive que l'hypothèse $A^{(k)}$ de Mandelbrojt, et la conclusion α est plus précise que la conclusion de Mandelbrojt. De même, la conclusion β est plus précise que la conclusion β du théorème I d'un de mes travaux [2]. Tout cela est très facile à voir car avec la condition (1) on peut démontrer que

$$\lim_{t=\infty} \frac{\Lambda_k(t)}{q_k(t)} = \infty \qquad (t > 0)$$

et, par suite, que

$$\lim_{R=\infty} \frac{L_k(\pi R)}{Q_k(\pi R)} = \infty \qquad (R > 0)$$

La démonstration de la conclusion α du théorème est presque identique à celle de la conclusion de Mandelbrojt en utilisant, au lieu du lemme 3.3.VII de cet auteur [1], le suivant

Lemme. — *Soit* $\Phi(s)$ *une fonction holomorphe dans le cercle* $\overline{C(s', \pi R)}$, *et soit dans ce cercle* $|\Phi(s)| < M$. *Si* $\sum (1/\lambda_n) < \infty$, *la série*

$$\sum c_n^{(k)} \Phi^{(n)}(s)$$

converge uniformément dans chaque cercle $\overline{C(s', \pi r)}$, *avec* $0 < r < R$, *et elle y*

représente une fonction holomorphe $\Phi_k(s)$ *satisfaisant à l'inégalité*

$$|\Phi_k(s')| < \pi R Q_k(\pi R) M.$$

La démonstration de la conclusion β est très semblable à la démonstration de la conclusion β du théorème I de mon travail cité ([2]).

2. On peut introduire dans le théorème du n° 1 les mêmes généralisations de la notion de précision logarithmique que nous avons introduites ([2]) dans le théorème de Mandelbrojt. On voit facilement les petites modifications qu'il faut introduire dans les conclusions et dans $q_k(z)$, q_k^* et $Q_k(R)$.

(1) *Séries adhérentes. Régularisation des suites. Applications* (chap. III, p. 51-97), Paris, 1952.

(2) *Collectanea Math.*, 5, 1952, p. 240-267. Les principaux résultats de ce Mémoire furent énoncés aussi dans deux Notes : *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 18 et 232, 1951, p. 669.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Séparabilité d'un processus stochastique.* Note de M. **André Meyer**, présentée par M. Maurice Fréchet.

1. *Notations.* — E est un ensemble, muni d'un corps borélien $\mathcal{A}$; T un ensemble arbitraire d'indices; Ω, l'espace produit E^T, muni du corps borélien $\mathcal{A}^T$ et d'une loi de probabilité P. Les applications coordonnées sont notées X_t. Soit $\mathcal{K}$ une famille de parties mesurables de E, « compacte », c'est-à-dire telle que tout ensemble de parties de $\mathcal{K}$ dont l'intersection est vide contienne un sous-ensemble fini dont l'intersection est vide (en fait nous n'utiliserons cette propriété que pour un ensemble dénombrable de parties). $K = \{K_t\}_{t \in T}$ étant une famille de parties de $\mathcal{K}$, nous dirons qu'un $\omega \in \Omega$ « vérifie la condition K sur $S \subset T$ » si pour tout $t \in S$ on a $X_t(\omega) \in K_t$: l'ensemble de ces ω est noté $V_S(K)$ et, si $S = T$, simplement $V(K)$. Une partie dénombrable S_0 de T est dite totale pour la condition K si l'on a

$$P(V_{S_0}(K)) = \inf P(V_S(K)),$$

S, parcourant l'ensemble des parties dénombrables de T.

Théorème. — *Si la famille $\mathcal{K}$ est compacte, il existe un prolongement* P^* *de la loi* P *sur* Ω, *tel que pour toute condition* K *déterminée par des ensembles de* $\mathcal{K}$:

1° $V(K)$ *soit* P^**-mesurable;*

2° $P^*(V(K)) = P(V_S(K))$ *pour toute partie* S *totale pour* K.

La démonstration est semblable à celle qui a été donnée dans une Note antérieure (1).

La propriété « Ω est munie d'une mesure P^* satisfaisant aux conditions 1° et 2° » s'énoncera : *le processus* X_t *est séparable relativement à la condition* K.

Remarques. — Le théorème s'étend trivialement au cas où Ω n'est pas identique à E^T, mais est, par exemple, le produit de E^T par un autre ensemble.

Citons deux exemples de familles compactes qui peuvent peut-être présenter un intérêt :

a. E est un espace topologique, $\mathcal{K}$ la famille formée des parties compactes de E, et de E tout entier : un exemple d'espace non localement compact pour lequel cette famille est suffisamment riche pour être intéressante est celui où E est un dual d'espace de Banach, muni de sa topologie faible : $\mathcal{K}$ contient alors les boules fermées.

b. E est un espace R^n, $\mathcal{K}$ est formée : de E tout entier; des parties compactes de E, des bandes $a \leq f(x) \leq b$, où f parcourt le dual de E, et où a et b sont finis (cette famille peut être d'ailleurs agrandie de manière à être rendue stable pour les réunions finies et les intersections quelconques).

La considération d'une telle famille permet de rendre simultanément séparables par rapport aux conditions déterminées par des compacts de R, un nombre fini de processus à valeurs réelles, et leurs combinaisons linéaires.

2. *Processus mesurables.* — L'ensemble d'indices T est ici supposé localement compact, et muni d'une mesure de Radon ν. L'ensemble E est métrique complet, $\mathcal{A}$ est la famille de ses ensembles boréliens. Si la distance sur E a été choisie bornée, il existe une distance naturelle entre parties de E, ce qui permet, une « condition » étant une application de T dans cet ensemble de parties, de définir la notion de condition ν-mesurable. On a alors le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Soit $\mathcal{K}$ une famille compacte de parties fermées de* E. *Pour qu'il existe un prolongement* P^* *de la mesure* P *sur* Ω *pour lequel :*

1° *le processus* X_t *soit séparable par rapport à toutes les conditions* ν*-mesurables déterminées par des parties de* $\mathcal{K}$;

2° *La fonction* $(t, \omega) \to X_t(\omega)$ *soit mesurable par rapport à la mesure produit* $\nu \times P^*$ *(complétée) sur* $T \times \Omega$.

Il faut et il suffit que l'application $t \to X_t$ *de* T *dans l'espace métrique des variables aléatoires sur* $(\Omega, \mathcal{A}, P)$, *à valeurs dans* E, *muni de la distance en probabilité, soit* ν*-mesurable.*

COROLLAIRE. — *Soit* W *un ensemble muni d'une loi de probabilité,* $F(t, w)$ *une fonction aléatoire mesurable sur* $T \times W$ *à valeurs dans* E : *il existe un processus équivalent défini sur* Ω, *mesurable, et séparable relativement à la famille des conditions* ν*-mesurables déterminées par des ensembles de* $\mathcal{K}$.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3106.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Processus sous-markoviens stationnaires.* Note (*) de M. **Jacques Neveu**, transmise par M. Georges Darmois.

Cette Note qui fait suite à deux Notes publiées sous un titre analogue [(1), (2)] et qui en reprend les notations, contient essentiellement la construction d'un processus $\bar{P}$ à partir d'un second processus P qu'il domine.

4. Si P est un processus sous-markovien stationnaire défini sur un ensemble dénombrable Ω et si $p = \{p_t,\ t > 0\}$ est l'élément de G tel que $e - P_s e = \int_0^s dt p_t$, on définit « une forme de perturbation Π du processus P » comme une famille $\Pi = \{\Pi_{\sigma,\tau};\ \sigma, \tau > 0\}$ de matrices positives sur $\Omega \times \Omega$ telle que : *a.* $\Pi_{\sigma+s,\tau+t} = P_s \Pi_{\sigma,\tau} P_t (\sigma,\ \tau,\ s,\ t > 0)$; *b.* $\Pi_{\sigma,\tau} e \leqq p_\sigma (\sigma,\ \tau > 0)$. On construit alors le processus perturbé $\tilde{P} = \left\{\tilde{P}_t = \sum P_t^{(n)},\ t > 0\right\}$ du processus P par la forme Π à l'aide de la formule de récurrence :

$$P_t^{(0)} = P_t, \qquad P_t^{(n+1)} = \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \uparrow \int_0^{t-\varepsilon} ds\, \Pi_{s,\varepsilon} P_{t-s-\varepsilon}^{(n)} \qquad (n \geqq 0,\ t > 0).$$

Si P et $\bar{P}$ sont deux processus tels que $P \subset \bar{P}$, ($\subset$, relation de dominance) l'expression de l'alinéa c du théorème du paragraphe 3 est une forme de perturbation du processus P. Si $\Phi(P \mid \bar{P})$ désigne le processus (défini sur Ω) perturbé de P pour cette forme, on montre que

$$P \subset \Phi(P \mid \bar{P}) \subset \bar{P}, \qquad \Phi(P \mid \Phi(P \mid \bar{P})) = \Phi(P \mid \bar{P});$$
$$P^{(1)} \subset P^{(2)} \subset P^{(3)} \Rightarrow \Phi(P^{(1)} \mid P^{(2)}) \subset \Phi(P^{(1)} \mid P^{(3)}) \subset \Phi(P^{(2)} \mid P^{(3)}).$$

En général, il est faux que $\Phi(P \mid \bar{P}) = \bar{P}$; néanmoins

$$P^{(1)} \subset P^{(2)} \subset P^{(3)}, \qquad \Phi(P^{(1)} \mid P^{(3)}) = P^{(3)} \Rightarrow \Phi(P^{(i)} \mid P^{(j)}) = P^{(j)} \qquad (i < j).$$

On définit $\Phi^2(P \mid \bar{P}) = \Phi(\Phi(P \mid \bar{P}) \mid \bar{P})$ et ainsi de suite transfiniment (l'ensemble des processus définis sur un même ensemble Ω est inductif) jusqu'à ce qu'on obtienne un processus P^* tel que $\Phi(P^* \mid \bar{P}) = P^*$ (plus précisément, on a $P \subset P' \subset \bar{P}$, $\Phi(P' \mid \bar{P}) = P' \Rightarrow P^* \subset P'$).

Si P et $\bar{P}$ sont deux processus sous-markoviens stationnaires, on dit que $\bar{P}$ domine absolument P si : *a.* $P \subset \bar{P}$; *b.* $\Phi(P \mid \bar{P}) = P$. L'étude d'une construction d'un processus $\bar{P}$ à partir d'un processus P qu'il domine a fait l'objet de nombreux travaux dans le cas où P a une forme simple, celle du cas particulier du paragraphe 3 ou d'un perturbé de ce processus P. Ce qui précède permet de ramener sans restriction une telle étude au cas où $\bar{P}$ domine absolument P.

5. Nous avons résolu le problème de la construction d'un processus $\bar{P}$

à partir d'un processus P qu'il domine absolument sous l'une ou l'autre des deux hypothèses suivantes : 1° $\mathcal{F}$ est un cône de dimension finie; 2° $\mathcal{G}$ est un cône de dimension finie. On désigne ici par $\mathcal{F}$ le sous-cône de $\overline{\mathrm{F}}$ constitué par les éléments $\overline{f}$ tels que

$$\lim_{\sigma \to 0} \downarrow \sum_i \overline{f}_\sigma(i) \mathrm{P}_{s-\sigma}(i, .) = 0 \quad \text{sur } \Omega \qquad (s > 0)$$

et par $\mathcal{G}$ un sous-cône dont la définition dans $\overline{\mathrm{G}}$ est analogue. Les résultats sont les suivants :

Il existe un ensemble fini A contenant $\overline{\Omega}-\Omega$, une famille $\{\mathrm{F}_s(a,.), s>0\}$ $(a\in\mathrm{A})$ d'éléments de F, une famille $\{\mathrm{G}_s(., a), s>0\}$ $(a\in\mathrm{A})$ d'éléments de G et une matrice Q sur A tels qu'on ait, en posant

$$\mathrm{H}_{s+t}(a, a') = \sum \mathrm{F}_s(a, i)\, \mathrm{G}_t(i, a') \qquad (s, t > 0),$$

les diverses inégalités

$$\sum_a \mathrm{G}_t(., a) \leqq p_t \quad \text{sur } \Omega \qquad (t>0);$$

$$\int_0^t ds \min(1, s)\, \mathrm{H}_s(a, a) < \infty \quad (a\in\mathrm{A}), \qquad \int_0^t ds\, \mathrm{H}_s(a, a) = +\infty \quad (a \notin \overline{\Omega}-\Omega);$$

$$0 \leqq \int_0^\infty ds\, \mathrm{H}_s(a, a') \leqq \mathrm{Q}(a, a') < \infty \qquad (a \neq a');$$

$$\lim_{u \downarrow 0} \uparrow \left\{ \sum_i \mathrm{F}_u(a, i) \left[1 - \int_0^\infty dt \sum_a \mathrm{G}_t(i, a) \right] \right\} \leqq -\sum_{a'} \mathrm{Q}(a, a') \qquad (a\in\mathrm{A}).$$

La formule suivante définit ensuite [*cf.* (1)] une matrice sur A de fonctions positives et mesurables sur $(0, \infty)$:

$$\int_0^\infty d\tau\, e^{-\lambda\tau} \Pi_\tau(a, a') = \left[\int_0^\infty d\tau (1 - e^{-\lambda\tau}) \mathrm{H}_\tau + \lambda \mathrm{I}_{\overline{\Omega}-\Omega} - \mathrm{Q} \right]^{-1}(a, a') \qquad (\lambda > 0)$$

[où $\mathrm{I}_{\overline{\Omega}-\Omega}(a, a') = 1$ si $a = a' \in \overline{\Omega}-\Omega$, $= 0$ sinon]. Alors si l'on pose sur Ω :

$$\overline{\mathrm{P}}_t(a, .) = \sum_{a'} \Pi_t(a, a') \star \mathrm{F}_t(a', .); \qquad \overline{\mathrm{P}}_t(., a) = \sum_{a'} \mathrm{G}_t(., a') \star \Pi_t(a', a)$$

et

$$\overline{\mathrm{P}}_t(a, \overline{\omega}) = \Pi_t(a, \overline{\omega}), \qquad \overline{\mathrm{P}}_t(\overline{\omega}, a) = \Pi_t(\overline{\omega}, a) \qquad \text{lorsque } \overline{\omega} \in \overline{\Omega}-\Omega,$$

les familles $\left\{ \sum_a f(a)\, \overline{\mathrm{P}}_t(a, .) \text{ sur } \overline{\Omega},\ t>0 \right\}$ où f est une mesure $\geqq 0$ sur A et $\left\{ \sum_a \overline{\mathrm{P}}_t(., a) g(a) \text{ sur } \overline{\Omega},\ t>0 \right\}$ où g est une fonction $\geqq 0$ sur A définissent l'élément le plus général respectivement de $\mathcal{F}$ et de $\mathcal{G}$. Enfin, si l'on pose

$$\Gamma_{\sigma,\tau} = \sum_a \mathrm{G}_\sigma(., a) \overline{\mathrm{P}}_\tau(a, .), \qquad \Delta_{\sigma,\tau} = \sum_a \overline{\mathrm{P}}_\sigma(., a) \mathrm{F}_\tau(a, .) \qquad (\sigma, \tau > 0)$$

les formules

$$\overline{P}_t = P_t + \int_0^t ds\,\Gamma_{s,t-s} \quad \text{sur } \Omega \times \overline{\Omega}, \qquad \overline{P}_t = P_t + \int_0^t ds\,\Delta_{s,t-s} \quad \text{sur } \overline{\Omega} \times \Omega$$

achèvent de déterminer le processus $\overline{P}$.

(*) Séance du 30 novembre 1959.
(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1309.
(2) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1447

MÉCANIQUE. — *Les moyennes tensorielles et la description théorique du phénomène de turbulence.* Note de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. René Thiry.

1. L'expérience nous enseigne que l'écoulement des gaz et des liquides, compressibles ou non, existe sous deux formes essentiellement différentes : laminaire et turbulent. Ces deux genres d'écoulements ont été l'objet d'études et de recherches *expérimentales* non seulement très nombreuses, mais très fécondes et enrichissant notre pensée. On ne peut malheureusement pas émettre le même jugement à propos de la description théorique. Pour les écoulements laminaires — il est vrai — on a le magnifique appareil des équations différentielles de l'Hydrodynamique classique; il est difficile de trouver quelque chose d'analogue parmi les innombrables publications « décrivant » la turbulence au moyen des grandeurs moyennes classiques. En effet, la tentative d'introduction de ces moyennes classiques peut être plus ou moins heureuse, plus ou moins réussie, mais l'essentiel n'est jamais atteint parce que ces moyennes classiques ne s'adaptent pas à la description de ce phénomène. En effet : supposons qu'on veuille étudier mathématiquement un écoulement correspondant à des conditions aux limites F données (parois ou obstacles divers). On doit alors déterminer les vitesses $\vec{u}(x, y, z, t)$ en fonction des coordonnées et du temps; l'absence de conditions initiales peut être remplacée par l'hypothèse de la stationnarité. Pour les cas laminaires il n'y a à déterminer qu'un seul vecteur $\vec{u}$ et c'est pourquoi on affirme qu'ici le problème est descriptible en langage des équations différentielles constituées par rapport à ce vecteur. Pour le cas de la turbulence, on doit considérer une infinité d'écoulements caractérisés par des vitesses $\vec{u}_i$ (dont les moyennes classiques $\overline{\vec{u}_i}$ — ainsi que les moyennes de tous les « moments » $\overline{u_i^2}$, $\overline{u_i^3}$, etc. — sont égales entre elles) correspondant à des conditions aux limites F_i identiques géométriquement et même par leur échelle. Le calcul des moyennes classiques $\overline{\vec{u}_i}$, $\overline{u_i^2}$, etc. n'apporte pas grand chose au problème, car la turbulence provient essentiellement des différences $\vec{u} - \overline{\vec{u}_i}$. On peut tant bien que mal (à l'aide de quelques hypothèses) déterminer *une* fonction $\vec{u}$ à partir de tous ses « moments », mais il est complètement impossible de déterminer une infinité des fonctions $\vec{u}_i$, à partir de la même infinité des « moments » que ceux du cas d'une seule fonction.

2. Il semble que la méthode des moyennes tensorielles (1), soit la *seule* qui décrive non les seules grandeurs $\overline{\vec{u}_1} = \overline{\vec{u}_2} = \overline{\vec{u}_3}, \ldots, \overline{u_1^2} = \overline{u_2^2} = \overline{u_3^2}, \ldots, \overline{u_1^3} = \overline{u_2^3} = \overline{u_3^3}, \ldots$, etc., mais les différences $\overline{\vec{u}} - \overline{\vec{u}_i}$, etc., substance du phénomène de la turbulence; c'est-à-dire les fluctuations turbulentes.

D'après cette méthode les fluctuations du premier ordre (turbulence en première approximation) sont représentées par une grandeur tensorielle du deuxième ordre Y_{ik} (correspondant physiquement aux vitesses ou à une fonction de celles-ci). Les fluctuations du deuxième ordre (turbulence en deuxième approximation) par une grandeur tensorielle du troisième ordre Y_{ikl}, etc. (Étant donné que les systèmes de coordonnées qu'on introduit habituellement en Hydrodynamique sont très simples, on laisse ici délibérément de côté la question de la contravariance ou de la covariance des indices tensoriels). Les systèmes des équations régissant les grandeurs Y_{ik}, Y_{ikl}, Y_{iklj}, etc. sont [1] les mêmes que celles déterminant $\vec{u}$, avec la seule différence que l'ordre tensoriel de toutes les opérations y entrant est rehaussé d'une ou plusieurs unités suivant l'ordre des tenseurs Y. La théorie générale de ce procédé a été donnée dans [1] et [2]; la liaison avec les moyennes élémentaires a été traitée dans [3]; on trouvera quelques applications dans [4]. Les équations classiques pour l'écoulement d'un fluide visqueux, compressible ou non, sont $\rho\, d\vec{u}/dt = -\operatorname{grad} p + \mu\,\Delta\vec{u}$ et l'équation de continuité (p, pression; ρ, densité; μ, viscosité). Ainsi les équations pour la turbulence en première approximation seront : $\vec{\rho}\, dY_{ik}/dt = -\operatorname{grad\,tens} \vec{P} + \mu\,\Delta Y_{ik}$ et l'équation de continuité. Pour simplifier le calcul et en concrétiser le sens physico-mécanique, on introduira les *limitations* suivantes : 1° on ne considérera que le liquide visqueux non compressible ($\vec{\rho}$, fluctuation de la densité, dégénère en un scalaire ρ constant); 2° on se bornera à la turbulence en première approximation d'une part, et l'on supprimera les termes non-linéaires en Y_{ik} de l'autre; 3° on se limitera à la considération d'un écoulement dans un *tube à la section quadrilatère* de largeur infinie et d'épaisseur $2a$ (tube plat), et enfin 4° on n'introduit pas la longueur de ce tube parce *qu'on suppose que le phénomène se répète régulièrement* le long de l'axe z dirigé dans le sens de l'écoulement. Nous appellerons u_m la vitesse moyenne du fluide pris dans son ensemble et u_t la vitesse de corps turbulents. L'expérience montre que dans un tube cette dernière vitesse ne dépasse pas (*fluide réel :* $\mu \neq 0$) la vitesse du fluide même. Il est théoriquement évident que l'égalité de ces deux vitesses ne sera atteint que pour un fluide parfait ($\mu = 0$). Posons $u_t < u_m$.

3. Quand on considère l'écoulement laminaire, on se borne dans les équations classiques correspondantes au cas $u_x = u_y = 0$, $\partial/\partial t = \partial/\partial z = 0$. Dans le cas de la turbulence une simplification de ce genre serait insensée, puisque les fluctuations peuvent (par leur nature même) être dirigées dans n'importe quelle direction, et de plus être différentes — à un instant t donné — dans différentes sections du tube. Cependant en vue d'une simplification purement mathématique — que rien n'exclut physiquement — on peut considérer séparément dans chacune des deux parties : l'une $\underline{Y}_{ik}$ analogue à la solution laminaire : dont les équations sont pour le cas du

tube plat $\rho\,\partial\underline{Y}_{zz}/\partial t + \rho u_m \partial\underline{Y}_{zz}/\partial z = -\,\partial P_z/\partial z + \mu\,\Delta\underline{Y}_{zz}$; $\partial\underline{Y}_{zz}/\partial z = 0$, ($Y_{ik} = \underline{Y}_{ik} + \underline{\underline{Y}}_{ik}$) et l'autre $\underline{\underline{Y}}_{ik}$ issue des équations spéciales correspondant à la turbulence $Z_{ik} = \text{rot tens}\ \underline{\underline{Y}}_{ik}$ et $\rho\,\partial Z_{ik}/\partial t + \rho u_m \partial Z_{ik}/\partial z = \mu\,\Delta Z_{ik}$, ($Z_{ik} = 0$ sur les bords), ayant les solutions :

$$(\star)\qquad Z_{\gamma\gamma} = \sum_{q=1,2,3,\ldots}^{\infty} A_{q,(i,k)} \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}\left(\frac{\pi^2 q^2 (u_t t - z)}{2a\sqrt{(R-L)^2 : 4 - \pi^2 q^2}}\right) \times \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}\left(\frac{\pi q x}{2a}\right) \begin{matrix}\text{sh}\\ \text{ch}\end{matrix}\left(\frac{\pi q x}{4a}\,\frac{(R-L)}{\sqrt{(R-L)^2 : 4 - \pi^2 q^2}}\right),$$

où $R = u_m 2a\rho : \mu$, $L = u_t 2a\rho : \mu$ et où on prend les sinus ou les cosinus de $(\pi q x : 2a)$ suivant que q est pair ou impair. Pour obtenir les solutions ($\star$) satisfaisant en même temps à la limitation 4°, on remplace les conditions $\partial/\partial t = \partial/\partial z = 0$ par la condition de la périodicité en t et z.

4. Les solutions obtenues $\star$ sont celles qui régissent essentiellement la turbulence. Leur trait le plus caractéristique est la présence des racines carrées, portant sur la quantité $(R-L)^2 : 4 - \pi^2 q^2$, qui doit être positive, ce qui entraîne la condition $R \geqq 2q\pi$. On ne doit pas penser qu'on a obtenu ainsi la valeur de transition entre les écoulements laminaire et turbulent. Le sens physico-mécanique de $R \geqq 2q\pi$ est tout à fait autre. D'abord c'est la limite de la soi-disant « conductibilité » du tube plat considérée pour les corps turbulents : un corps turbulent correspondant par ses dimensions à une valeur numérique donnée de q, ne peut à aucune condition passer par le tube pour des écoulements ayant un des nombres de Reynolds au-dessous de $R_1 = 2q\pi$. Il ne s'agit pas encore de la formation de la turbulence — point sur lequel nous reviendrons — mais de la possibilité pour corps turbulent de forcer le passage. La valeur minimum de q étant 1, on voit que pour $R < 2\pi$ aucun corps ne passera. Ce résultat théorique se trouve en bonne coïncidence avec des expériences; on sait par exemple que pour assurer la clarté et l'exactitude des mesures de la viscosité par la méthode de Stokes (chute de sphères), on doit choisir R à peu près égal à 1. De même, pour un bon fonctionnement de l'appareil de R. Pohl de démonstration de l'écoulement laminaire, on doit aussi avoir R de l'ordre de quelques unités, pas plus.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1457.

(2) *Actes IXe Congr. Intern. Mécanique appl.*, 5, Bruxelles, 1958, p. 109 (contient plus de 100 erreurs d'imprimerie); le texte publié correctement dans *Pubblicazioni del Seminario matematico e fisico del Politecnico*, Milano, 1959.

(3) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1273; aussi ZAMM, 1959.

(4) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1766; *Geofisica pura e aplicata*, 30, 1955, p. 68; *Rendiconti dell' Acc. Naz. dei Lincei, Cl. Sc., fis. e nat.*, 8e série, 18, fasc. 4, 1955, p. 378; *Annali di Geofisica* (Roma), no 2, 1956; *J. Sc. Météorologie*, 8, no 30, 1956, p. 61.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Coefficients de dissymétrie et d'aplatissement des dérivées par rapport au temps des fluctuations longitudinales de vitesse au voisinage d'une paroi.* Note (*) de Mlle **Geneviève Comte-Bellot**, présentée par M. Henri Villat.

Les coefficients $S_1 = \overline{(\partial u/\partial t)^3} / [\overline{(\partial u/\partial t)^2}]^{3/2}$ et $T_1 = \overline{(\partial u/\partial t)^4} / [\overline{(\partial u/\partial t)^2}]^2$ semblent croître rapidement à l'approche d'une paroi dès que yu^*/ν est inférieur à 80; les valeurs obtenues seraient supérieures à celles qui correspondent à une turbulence isotrope.

Les coefficients de dissymétrie et d'aplatissement, S_1 et T_1, de la distribution de probabilité des dérivées par rapport au temps des fluctuations longitudinales de vitesse ont été déterminés, pour un nombre de Reynolds $U_mD/\nu = 120\,000$, dans les deux sections $x/D = 40,4$ et $x/D = 117,8$ du

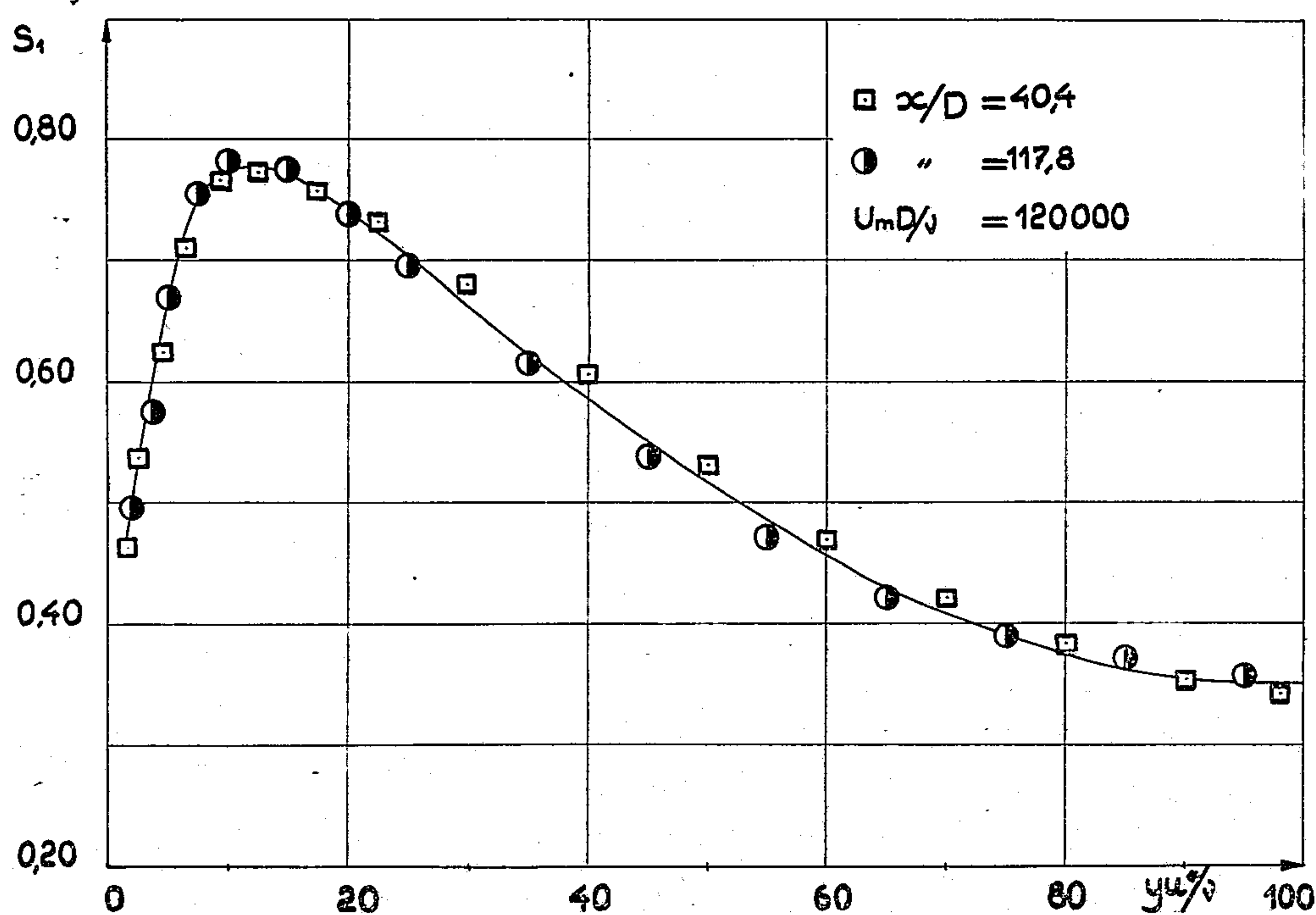


Fig. 1.

tunnel décrit dans ([1]), principalement dans le voisinage d'une paroi mais aussi dans la région centrale de l'écoulement.

Les mesures sont exécutées à l'aide des anémomètres et des circuits électriques précédemment décrits [*cf.* ([1]), ([2]), ([3])]; les fils chauds ont 1 ou 2 μ de diamètre et 0,3 à 0,4 mm de longueur; le circuit dérivateur, à résistance-capacité, fournit une réponse ayant par rapport à la dérivée exacte un affaiblissement de 2 % et un retard de phase de 10° pour une fréquence

de 10 000 Hz environ. L'erreur sur S_1 et T_1 est, pour la plupart des mesures, de l'ordre de $\pm 7\%$; aucune correction de longueur de fil n'est apportée aux résultats, car des mesures faites dans la section $x/D = 117{,}8$ avec des fils de 1 mm de longueur, ne présentent pas d'écart appréciable avec les précédentes.

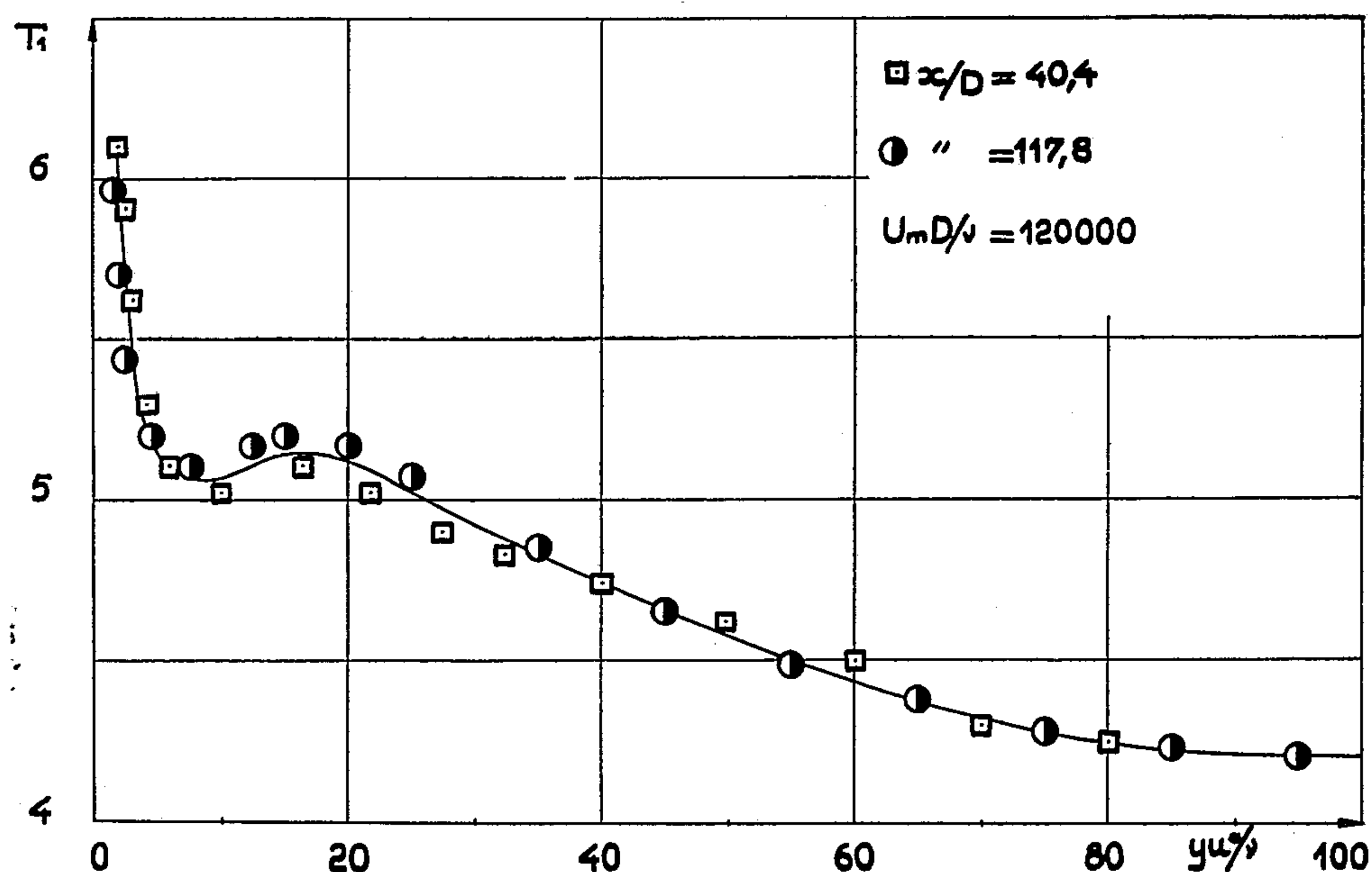


Fig. 2.

Pour la région centrale du tunnel, nous indiquons dans le tableau ci-dessous certaines valeurs de S_1 et T_1 empruntées aux courbes de distributions non reproduites ici.

$\frac{x}{D}$.	$\frac{y}{D}$........	0,10.	0,65	1,00.
40,4..............	S_1	= 0,35	0,25	0,35
	T_1	= 4,2	13	3,8
117,8..............	S_1	= 0,35	0,35	0,35
	T_1	= 4,2	4,8	5,1

Sur le bord de la couche limite, à $y/D = 0{,}65$ dans la section $x/D = 40{,}4$ nous n'avons pas obtenu pour S_1 les valeurs supérieures à 0,35 auxquelles conduirait la relation $S_1 = 0{,}35/\sqrt{\gamma}$ (γ, facteur d'intermittence); mais les grandes amplitudes du signal $\partial u/\partial t$ rendent imprécises les déterminations de S_1 dans cette région et des mesures effectuées par ailleurs dans le sillage d'un cylindre [*cf.* ([4])] ont indiqué des valeurs de S_1 pratiquement constantes alors que T_1 augmentait nettement.

Au voisinage d'une paroi, les coefficients S_1 et T_1, dont les distributions selon yu^*/ν (*fig.* 1 et 2) sont indépendantes de l'écoulement existant dans la région centrale du tunnel, augmentent rapidement dès que yu^*/ν devient

inférieur à 80; quelques valeurs du même ordre que celles indiquées sont déjà signalées par J.-P. Milliat [*cf.* ([5]), p. 65 et *fig.* 73].

Pour $yu^*/\nu < 5$, le fait que T_1, $S_0 = \overline{u^3}/(\overline{u^2})^{3/2}$ [*cf.* ([2])] et $T_0 = \overline{u^4}/(\overline{u^2})^2$ [*cf.* ([3])] atteignent des valeurs élevées pourrait s'expliquer par l'existence d'une intermittence entre deux écoulements à échelles de turbulence différentes [*cf.* ([5]), ([6]), ([7])]; d'ailleurs l'observation à l'oscilloscope du signal fluctuant $\partial u/\partial t$ révèle nettement le passage intermittent de bouffées de grandes amplitudes; la décroissance, que S_1 présente pour $yu^*/\nu < 10$, ne semblerait pas, d'après les résultats du paragraphe précédent, incompatible avec cette hypothèse.

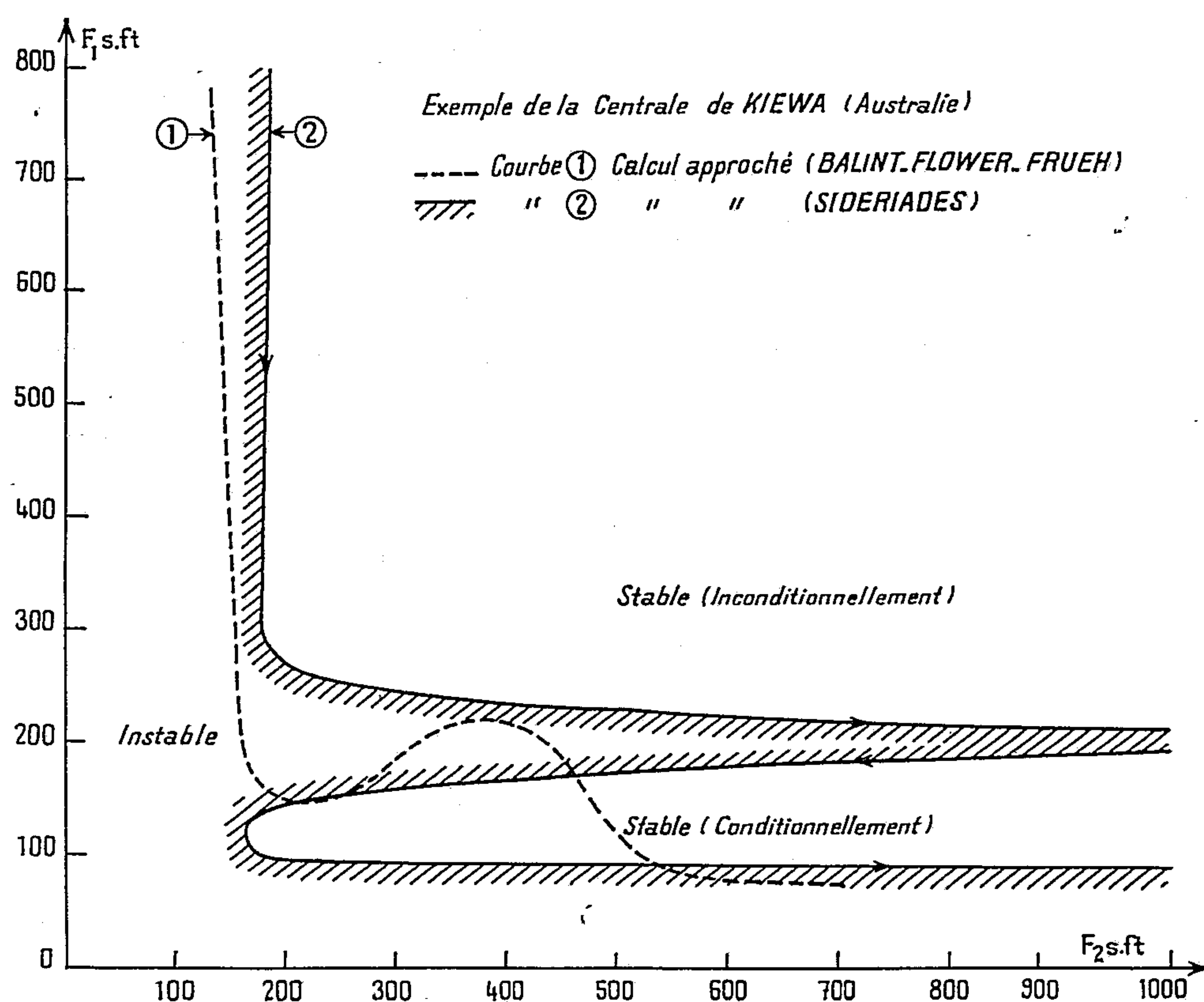
(*) Séance du 23 novembre 1959.

([1]) G. Comte-Bellot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2710.
([2]) G. Comte-Bellot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2850.
([3]) G. Comte-Bellot, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2270.
([4]) A. A. Townsend, *Australian J. Sc. Research*, A, 1, 1948, p. 161-174.
([5]) J.-P. Milliat, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n° 335, 1957.
([6]) S. J. Kline et P. W. Runstadler, *J. Applied Mechanics*, 26 E, 1959, p. 166-170.
([7]) H. A. Einstein et H. Li, *Proc. Amer. Soc. Civ. Engineers, J. Engng. Mech. Division*, 82, 1956, EM 2, n° 945, p. 1-27.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

HYDRAULIQUE. — *Systèmes à deux chambres d'équilibre : conditions de stabilité.* Note (*) de M. **Lefteri Sideriades**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les systèmes à deux chambres d'équilibre comprennent deux catégories suivant le mode de couplage adopté. Si les chambres se trouvent d'un même côté par rapport aux turbines, le couplage est dit *parallèle;* si elles se



trouvent de part et d'autre des turbines, le couplage est dit *série.* Dans le fonctionnement indépendant de chaque système partiel, on définit des « aires de Thoma », grandeurs de référence pour les sections réelles à adopter, dans le cas général d'un couplage, de manière à satisfaire aux conditions de stabilité. L'expérience montre, qu'en général, les sections réelles sont supérieures aux aires de Thoma pour un système série, et inférieures pour un système parallèle. Des études théoriques de ces problèmes, complexes à cause du grand nombre de paramètres et de la réalité de leur dépendance dans les hypothèses de base, ont été effectuées en utilisant les critères de stabilité classiques. Les résultats ont fait apparaître des divergences, parfois assez profondes, avec l'expérience. De sorte qu'il devient nécessaire,

à l'époque actuelle, vu le nombre des études entreprises et l'avenir des centrales souterraines, de préciser ces conditions de stabilité, en vue de la définition d'un facteur de sécurité, permettant une meilleure harmonie entre la théorie et l'expérience [1].

Dans un travail récent [2], le Docteur C. Jaeger a effectué une analyse générale des systèmes série et dans un travail personnel [3] nous nous sommes occupé des systèmes parallèle. Si l'on confronte les deux études, il apparaît que les systèmes série sont un cas particulier des systèmes parallèles. En effet, à partir des équations de base d'un système parallèle, que nous énumérons succinctement (notations classiques) :

$$f_i W_i = F_i V_i + \varphi_i u_i \quad \text{et} \quad V_i = \dot{Z}_i,$$

$$\frac{L_i}{g}\dot{W}_i + h_i = 0 \quad \text{et} \quad h_i = Z_i + P'_{0i} W_i^2,$$

$$\sum \varphi_i u_i (h_i + Z_{0i}) = K,$$

$$\varphi u^2 = \sum (\varphi_i u_i^2),$$

il suffit, dans le passage à un système série, d'effectuer les modifications indiquées dans le tableau ci-après :

Sans changement de signe.	Avec changement de signe.	Particularités.
f_1, F_1, F_2, L_1, P'_{01}, Z_{01}, Z_{02}	f_2, L_2, P'_{02}	$\left.\begin{matrix}\varphi_1 = -\varphi_2 \\ \varphi = 0\end{matrix}\right\} \rightarrow \underline{\lambda = -1}.$

Nous avons étudié complètement, à titre d'exemple, la Centrale de Kiewa (Australie) dans le cas d'une puissance effective $K = 7\,400$. Le régionnement progressif des zones de stabilité, effectué à l'aide des conditions de Routh-Hurwitz en fonction directe des paramètres, fait apparaître que seule la sixième condition est limitative. La figure 1 montre la courbe définitive obtenue et permet la comparaison avec les résultats de Balint, Flower et Frueh [4] : nos calculs font apparaître nettement que la zone de stabilité présente deux caractères *conditionnels* et *inconditionnels*. On sait qu'un tel résultat est courant dans les systèmes électroniques associés en servomécanismes lorsque la stabilité est basée sur le critère de Nyquist.

D'une manière générale, si l'on caractérise dans le plan F_1, F_2 le « point critique de Thoma » dont les coordonnées sont précisément les aires de Thoma, le mode de couplage, série et parallèle, se traduit par deux courbes qui enferment ce point critique dans la zone étroite qu'elles déterminent. De sorte qu'en général, les sections sont supérieures pour le couplage série, et inférieures pour le couplage parallèle. Si l'on définit par « facteur de stabilité » le rapport entre la section adoptée et la section théorique de Thoma, on peut montrer, sur des exemples actuels que, malgré les apparences, les résultats théoriques et expérimentaux ne sont pas tellement éloignés et que le facteur de stabilité est un nombre voisin de l'unité,

surtout si l'on tient compte d'autres facteurs (étranglement à la base de la cheminée et lois qui en découlent, conduite forcée, etc.) habituellement passés sous silence. Ce fait est particulièrement frappant avec l'exemple de Jouques — comportant trois cheminées, il est vrai, mais identiques — où le facteur de stabilité n'est pas inférieur à 0,1 comme on pourrait le croire *a priori*, mais voisin de 0,9.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) C. Jaeger, Communication personnelle.

(2) C. Jaeger, *La Houille Blanche*, n° 4, septembre 1957, p. 481-495.

(3) L. Sideriadès, *La Houille Blanche*, n° 4, septembre 1958, p. 442-449.

(4) E. Balint, W. R. Flower et F. Frueh, *Journal Institution Engineers of Australia*, 27, n° 6, juin 1955.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Sur certains types de singularités des états limites plans des sols pulvérulents.* Note de M. **Jacques Heurtaux**, transmise par M. Albert Caquot.

V. Sokolovsky [*cf.* (1), chap. IV] a ramené à l'intégration du système différentiel ci-après

$$\text{(I)}\quad \begin{cases} \dfrac{d\psi}{d\theta}+1=\dfrac{\cos\theta-\sin\rho\cos(2\psi+\theta)-S\cos^2\rho}{2S\sin\rho[\cos2\psi-\sin\rho]}, \\[2mm] \dfrac{dS}{d\theta}=\dfrac{-\sin(2\psi+\theta)+S\sin2\psi}{\cos2\psi-\sin\rho}; \end{cases}$$

la détermination de l'équilibre limite plan d'un sol pulvérulent (c'est-à-dire à cohésion nulle mais à angle de frottement interne : $\rho\neq 0$), pesant, limité par deux demi-droites issues d'un point commun, l'une de ces frontières ne supportant aucune surcharge.

En introduisant la variable auxiliaire t, définie à une constante additive près, nous mettrons (I) sous la forme

$$\text{(II)}\quad \begin{cases} \dfrac{d\psi}{dt}=\cos\theta-\sin\rho\cos(2\psi+\theta)-S\cos^2\rho-2S\sin\rho(\cos2\psi-\sin\rho), \\[2mm] \dfrac{d\theta}{dt}=2S\sin\rho(\cos2\psi-\sin\rho), \\[2mm] \dfrac{dS}{dt}=2S\sin\rho[S\sin2\psi-\sin(2\psi+\theta)]. \end{cases}$$

Les seconds membres de (II) sont holomorphes dans le voisinage de tout système de valeurs initiales ψ, θ, S, de sorte que (I) est du type étudié par H. Poincaré [*cf.* (2), p. 153 notamment].

En appliquant les méthodes de (2), on constate que les valeurs singulières sont situées sur les courbes (c) et initiales (c') de l'espace ψ, θ, S :

$$(c)\quad \begin{cases} \psi=-\mu, \\ S=\dfrac{\cos(\theta+\rho)}{\cos\rho}; \end{cases}\qquad (c')\quad \begin{cases} \psi=+\mu, \\ S=\dfrac{\cos(\theta-\rho)}{\cos\rho}. \end{cases}$$

Or, les problèmes posés par l'ingénieur exigent, précisément, la détermination d'une solution particulière de (II) correspondant au choix précédent de valeurs initiales. Il est donc utile, au point de vue pratique [en vue de l'intégration numérique de (I) ou (II) notamment] de préciser *a priori* l'allure de la solution dans le voisinage de (c) et (c').

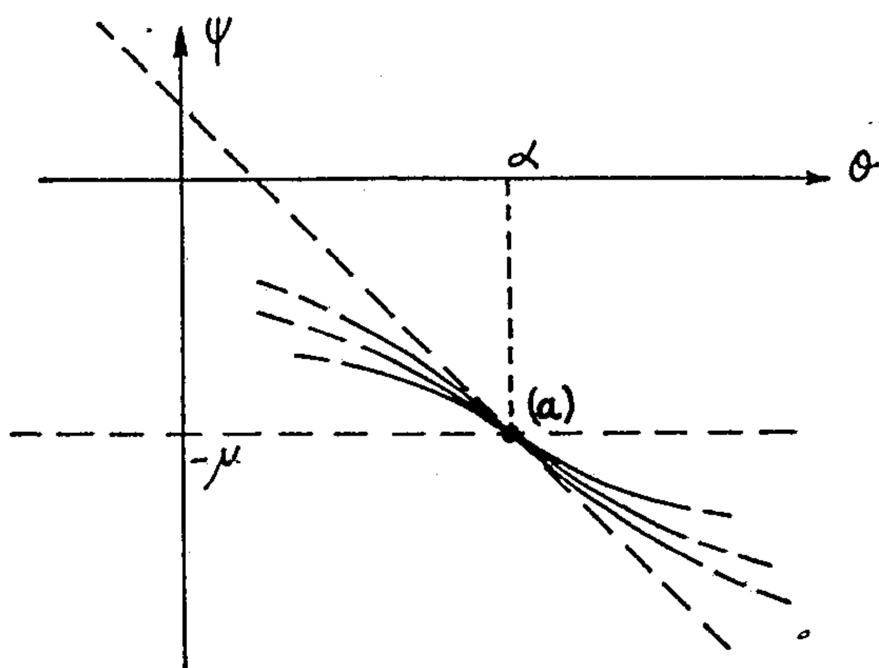
Nous avons étudié localement les solutions de (I), issues d'un point de (c) :

$$\psi=-\mu;\quad \theta=\alpha;\quad S=\frac{\cos(\alpha+\rho)}{\cos\rho}.$$

En effectuant le changement d'inconnues

$$\psi = -\mu + f;$$
$$\theta = \alpha + g;$$
$$S = \frac{\cos(\alpha + \rho)}{\cos\rho} + h$$

et en conservant suivant la méthode de [2], les termes du premier ordre



des développements de Taylor, en f, g, h, on déduit de (II) le système qu'on peut noter sous forme matricielle

$$\frac{d}{dt}\left\|\begin{matrix} f \\ g \\ h \end{matrix}\right\| = \left\|\begin{matrix} -6\sin\rho\cos(\alpha+\rho) & -\cos\rho\sin(\alpha+\rho) & -\cos^2\rho \\ 4\sin\rho\cos(\alpha+\rho) & 0 & 0 \\ -4\dfrac{\sin\alpha\sin\rho\cos(\alpha+\rho)}{\cos^2\rho} & -2\dfrac{\sin(\alpha+\rho)\cos(\alpha+\rho)\sin\rho}{\cos\rho} & -2\sin\rho\cos(\alpha+\rho) \end{matrix}\right\| \times \left\|\begin{matrix} f \\ g \\ h \end{matrix}\right\|.$$

Les valeurs propres de la matrice sont

$$\lambda = 0 \quad \text{(valeur simple)}, \qquad \lambda = -4\sin\rho\cos(\alpha+\rho) \quad \text{(valeur double)}.$$

Il s'ensuit qu'une solution approchée (au premier ordre) de (I), au voisinage du point singulier choisi (atteint. lorsque $t \to +\infty$), peut s'écrire

$$\psi = -\mu + (Bt + C)\, e^{-4\sin\rho\cos(\alpha+\rho)t},$$
$$\theta = \alpha - (Bt + C)\, e^{-4\sin\rho\cos(\alpha+\rho)t} - \frac{B\, e^{-4\sin\rho\cos(\alpha+\rho)t}}{4\sin\rho\cos(\alpha+\rho)},$$
$$S = \frac{\cos(\alpha+\rho)}{\cos\rho} + \frac{\sin\alpha - \sin\rho\cos(\alpha+\rho)}{\cos^2\rho}(Bt + C)\, e^{-4\sin\rho\cos(\alpha+\rho)t}$$
$$+ B\frac{e^{-4\sin\rho\cos(\alpha+\rho)t}}{\cos^2\rho}\left[\frac{\cos\rho\sin(\alpha+\rho)}{4\sin\rho\cos(\alpha+\rho)} - 1\right],$$

où B et C sont des constantes arbitraires. Quels que soient B et C, les courbes de l'espace (ψ, θ, S) ainsi définies passent par le point singulier (a). Il est commode d'étudier la famille de projections de ces lignes sur le plan

(ψ, θ). Comme $d\psi/d\theta$, défini par

$$\frac{d\psi}{d\theta} = -1 + \frac{1}{4 \sin\rho \cos(\alpha + \rho)} \frac{1}{\left(t + \frac{B}{C}\right)}$$

tend vers -1 par valeurs supérieures pour $t \to +\infty$, ce réseau admet une tangente commune au point singulier, conformément à la théorie de Poincaré (*fig.* 1).

En opérant de même pour un point de (c') :

$$\psi = f + \mu,$$
$$\theta = \alpha + g,$$
$$S = \frac{\cos(\alpha - \rho)}{\cos} + h.$$

On trouve une solution approchée de la forme

$$\psi = \mu + (Bt + C)\, e^{4 \sin\rho \cos(\alpha - \rho) t},$$

$$\theta = \alpha - (Bt + C)\, e^{4 \sin\rho \cos(\alpha - \rho) t} + B \frac{e^{4 \sin\rho \cos(\alpha - \rho) t}}{4 \sin\rho \cos(\alpha - \rho)},$$

$$S = \frac{\cos(\alpha - \rho)}{\cos\rho} + \frac{\sin\alpha + \sin\rho \cos(\alpha - \rho)}{\cos^2\rho} (Bt + C)\, e^{4 \sin\rho \cos(\alpha - \rho) t}$$
$$- B \frac{e^{4 \sin\rho \cos(\alpha - \rho) t}}{\cos^2\rho} \left[1 + \frac{\cos\rho \sin(\alpha - \rho)}{4 \sin\rho \cos(\alpha - \rho)}\right].$$

Ici encore $d\psi/d\theta$, donné par

$$\frac{d\psi}{d\theta} = -1 - \frac{1}{4 \sin\rho \cos(\alpha - \rho) \left(t + \frac{B}{C}\right)}$$

tend vers -1 (par valeurs supérieures) quant $t \to -\infty$.

Ainsi, dans le plan ψ, θ, les courbes représentant les solutions de (I) coupent les droites $\psi = \pm \mu$, soit avec une pente infinie (point ordinaire). soit avec une pente égale à -1 (point singulier).

Les résultats ci-dessus permettent de construire numériquement les solutions cherchées de Sokolovsky, dans un domaine fixé.

(1) V. V. Sokolovski, *Statique des milieux continus*, Éditions d'État de la littérature technico-théorique (en russe), 2e éd., Moscou, 1954.

(2) H. Poincaré, *J. Math. pures et appl.*, 2, 1866.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université, Grenoble.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Polarisation de la lumière des taches solaires.* Note (*) de M. **Jean-Louis Leroy**, présentée par M. André Danjon.

Les taches solaires envoient de la lumière polarisée dans la proportion de plusieurs dix-millièmes. La lumière polarisée provient de régions peu étendues qui s'organisent de façon complexe, indépendamment de la position de la tache sur le Soleil; leur évolution est liée à celle de la tache mais elle comporte de plus des variations rapides.

Un polarimètre photoélectrique très sensible réalisé pour l'étude du Soleil ([1]) permit à A. Dollfus de découvrir en avril 1958 des proportions de lumière polarisée de plusieurs dix-millièmes dans la lumière des taches solaires ([2]). Le travail suivant a été effectué avec le même instrument dans le but d'approfondir les premiers résultats.

Caractéristiques de l'instrument. — Le polarimètre éclairé au laboratoire par un flux de 100 μlm permet de déceler une proportion de lumière polarisée de 1 cent-millième. Pour l'observation du Soleil, il est associé à une lunette dont la polarisation propre est définie à quelques cent-millièmes près ([2]). Le diaphragme qui limitait le champ à 15″ et un filtre vert clair transmettaient un flux suffisant pour que l'instrument donnât sa sensibilité maximale; cependant, des fluctuations dues à l'agitation atmosphérique ont limité le plus souvent à quelques cent-millièmes la précision des mesures faites sur la photosphère en observant quelques secondes. Les taches et les autres régions polarisées provoquent quand elles passent dans le champ des fluctuations cinq à dix fois plus fortes : ce phénomène est lié à la structure même des régions polarisées.

Le polarimètre ne permettait pas, lors de cette campagne, de distinguer une vibration elliptique d'une vibration rectiligne.

Existence de la polarisation de la lumière des taches. — Au cours des mois de juin et juillet 1959, 2 500 mesures de polarisation ont été faites à l'Observatoire de Meudon en 22 jours d'observation. L'étude a porté sur des taches appartenant à 12 centres d'activité différents.

Toutes les taches observées ont montré des polarisations partielles. Les proportions de lumière polarisée peuvent atteindre 20 dix-millièmes, exceptionnellement plus. La comparaison de mesures faites pour diverses orientations du polarimètre n'a pas montré d'effet instrumental sensible. Toutefois les valeurs de la polarisation mesurées dans l'ombre des taches peuvent être légèrement erronées par défaut à cause des variations locales importantes de la brillance.

Quelques mesures ont été faites avec des filtres ultraviolet, bleu et jaune; elles n'ont pas montré de différence essentielle avec les observations en vert.

Répartition des régions polarisées. — L'accroissement des fluctuations du signal provenant des régions polarisées indique que ces dernières appa-

raissent comme de très petites surfaces sur le disque solaire. L'étude de la répartition de la lumière polarisée montre que la dimension moyenne de ces régions est généralement inférieure à 15″.

Cette étude a été effectuée avec des orientations du polarimètre telles que les vibrations mesurées soient parallèles ou perpendiculaires au rayon solaire passant par la tache. Les vibrations avantagées respectivement dans l'une ou l'autre de ces directions seront notées négatives et positives.

Dans ces conditions, les cartes des polarisations dans les petites taches isolées paraissent souvent séparées en deux régions de signes opposés; celles des grandes taches montrent des structures complexes : les régions les plus polarisées forment un ou plusieurs noyaux de petites dimensions, situés indifféremment dans l'ombre ou la pénombre; un noyau positif et un noyau négatif sont généralement très proches l'un de l'autre; de vastes régions progressivement moins polarisées recouvrent la plus grande partie de la tache et débordent souvent sur la photosphère. Dans les groupes de plusieurs taches la répartition de la lumière polarisée est toujours plus compliquée que dans les taches isolées; on peut y trouver des régions polarisées entre les taches sans liaison apparente avec les plages faculaires.

Dans deux cas j'ai pu mesurer l'orientation de la vibration polarisée en tournant le polarimètre de 45°. Un groupe de taches anciennes et morcelées a montré des directions de polarisation très variées; une tache jeune semblait présenter une structure organisée en éventail autour de la tache. La direction du rayon solaire n'est certainement pas une direction privilégiée.

Variations avec l'évolution des taches. — Plusieurs taches ont été suivies pendant la plus grande partie de leur passage sur l'hémisphère visible du Soleil; l'une d'elles a été étudiée en détail pendant six jours, du 9 au 19 juillet 1959. Au début, l'observation de cette tache d'aspect alors régulier révélait l'existence de deux régions polarisées en sens opposé. Cette structure s'était déjà compliquée quand la tache arriva à son maximum de développement; puis elle devint presque incohérente quand la tache vieillie se morcela.

Il semble que les polarisations soient les plus fortes quand le centre d'activité est à son maximum. La durée de vie des noyaux fortement polarisés est de quelques jours. Après trois jours il est souvent difficile de reconnaître l'aspect général des régions polarisées d'une tache. *A fortiori*, aucun trait commun n'a pu être noté entre les aspects des polarisations lors des passages successifs d'une même tache sur l'hémisphère visible.

Aucun changement systématique n'a été observé lorsque les taches étaient vues près du bord solaire.

Changements rapides. — Dans un intervalle allant de plusieurs minutes à quelques heures la polarisation mesurée dans de petites régions des taches varie souvent et peut même s'annuler et changer de signe. Dans les

deux cas où les directions de polarisation étaient connues, les régions qui montraient les plus grands changements semblaient être celles où la vibration était orientée à 45° du rayon solaire. De faibles rotations des directions de polarisation suffiraient alors à expliquer les variations observées.

D'autre part on assiste parfois à un bouleversement passager de l'ensemble des régions polarisées d'une tache. Ainsi, dans la tache n° 102 observée le 18 juin 1959 les isophotes de la lumière polarisée étaient semblables à 7 h 20 T. U. et à 16 h 20 T. U. mais ils présentèrent un aspect tout à fait différent à 12 h 30 T. U.

De tels phénomènes ont été observés à plusieurs reprises. Il est apparu que dans quatre cas nets une éruption chromosphérique s'était produite dans le même centre actif à peu près à la même heure; cependant les régions dont la polarisation se trouvait perturbée ne coïncidaient pas avec celles où apparaissait l'éruption. Dans un des cas, les mesures de polarisation ont été effectuées juste pendant une forte éruption dont les formations brillantes n'ont pas montré de structure polarisée particulière.

Polarisations passagères en dehors des taches. — Le 13 avril 1958, A. Dollfus avait trouvé dans un centre actif une polarisation insolite à variations rapides ne correspondant à aucun phénomène visible [2]. J'ai observé depuis quelques phénomènes analogues. En particulier, le 11 juin 1959, j'ai mesuré à 7 h 45 T. U. une polarisation de + 6 dix-millièmes sur la photosphère, non loin de plusieurs petites taches. A 8 h 50 T. U. je la notais à + 11 dix-millièmes; à 15 h 15 T. U. elle avait disparu.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2345.

(2) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3590.

(Observatoire de Paris-Meudon.)

SÉLÉNOGRAPHIE. — *Sur la formation des mers lunaires.*
Note de M. **Pierre Lacroute**, présentée par M. André Danjon.

La photographie d'une partie de la face de la Lune qui est opposée à la Terre semble montrer qu'il y a beaucoup moins de mers sur cette face que sur celle qui est en regard de la Terre et la différence paraît significative. Si ce fait est confirmé lorsqu'on possédera des images meilleures il nécessitera une explication.

Parmi les théories qui tentent d'expliquer l'origine des cratères et des mers de la Lune, la plus généralement admise est celle qui attribue leur formation à la chute de météorites. Admettons cette hypothèse. Le calcul montre que le champ gravifique terrestre produit un effet de lentille sur des faisceaux de trajectoires de bolides arrivant parallèlement au voisinage du système Terre-Lune. Par suite de cet effet il doit y avoir plus de chutes sur la face de la Lune qui se trouve en regard de la Terre que sur l'autre.

L'effet global est absolument négligeable si les vitesses des bolides relativement au système Terre-Lune sont grandes et si ces bolides ont des vitesses dont l'orientation est quelconque.

Mais si les vitesses relatives deviennent nettement inférieures à la vitesse d'échappement à la surface de la Terre, 11,2 km/s, si ces vitesses sont à peu près dans le plan de l'orbite de la Lune autour de la Terre, et si celui-ci est assez proche du plan équatorial de la Lune, il peut y avoir un effet global très net. Ceci implique qu'il s'agit de météorites qui étaient sur des orbites autour du Soleil assez voisines de l'orbite de la Terre et que le plan de l'orbite de la Lune autour de la Terre ait été proche du plan de l'écliptique. L'effet global serait un avantage de la face en regard de la Terre sur l'autre face et des régions équatoriales sur les régions polaires si la Lune était déjà orientée par rapport à la Terre, ou simplement un avantage des régions équatoriales si sa période de rotation était encore différente de sa période orbitale. Si les vitesses relatives étaient très faibles la face de la Lune qui est en avant dans son mouvement orbital serait avantagée.

En l'état actuel on pourrait attendre des inégalités de répartition dans des rapports de l'ordre de 2 pour des vitesses relatives de 5 km/s, situées dans des plans s'écartant au plus de 5° du plan de l'écliptique. Mais on devra ne pas oublier que la distance de la Lune et son mouvement ont pu être différents à l'époque de formation des mers, ce qui peut modifier les conditions.

Les masses des météorites à l'origine des mers pourraient être assez grandes puisque l'énergie cinétique nécessaire aux déformations de l'écorce lunaire aurait été apportée à une vitesse relative faible.

Des calculs plus détaillés seront faits pour donner les prévisions théoriques

à confronter avec l'observation lorsqu'elle sera plus précise. Il n'est pas exclu que des dissymétries inexplicables avec l'hypothèse météoritique se révèlent et qu'elles conduisent à renoncer à cette explication pour l'origine des mers.

Cas des cratères. — Le cliché de la deuxième face ne permet pas un examen de la répartition des cratères. Les prévisions théoriques montrent que l'examen d'une seule face peut difficilement conduire à des conclusions très nettes. Cependant il semble bien que la répartition des cratères soit assez homogène. On doit en conclure que les météorites qui sont à l'origine des cratères devaient être sur des orbites beaucoup plus différentes de l'orbite terrestre que ceux qui seraient à l'origine des mers.

(*Observatoire de Strasbourg.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Ionisation et excitation de l'oxygène au voisinage des étoiles chaudes.* Note (*) de M. **Léo Houziaux**, transmise par M. Pol Swings.

L'analyse spectrographique des enveloppes entourant certaines étoiles B exige la connaissance des lois régissant l'ionisation et l'excitation des atomes dans les milieux à faible densité, où l'équilibre thermodynamique n'est pas réalisé. Dans cette Note, nous nous proposons d'examiner le cas de l'atome d'oxygène.

Le problème général est extrêmement complexe, puisqu'il suppose une solution simultanée du problème du transfert pour toutes les transitions envisagées et du problème de la détermination de la population des niveaux. Cependant, dans le cas d'enveloppes entourant les étoiles B, l'opacité dans les raies de l'oxygène est relativement faible, bien qu'elle soit importante dans les raies et le continuum de Lyman. Notre système se compose d'une étoile B 2 V [dont le modèle est emprunté à A. B. Underhill (Modèle I) ([1])] et d'une enveloppe située à une distance de trois rayons stellaires du centre de l'étoile, dont la température électronique est de 10 000° et la densité électronique de 10^{12} électrons.cm^{-3}. Cette enveloppe est opaque au continuum et aux raies de la série de Lyman, mais transparente au continuum de Balmer. En fait, nos calculs se rapportent au niveau $\tau_0 = 2$, τ_0 représentant la profondeur optique à la limite de Lyman, mais ils s'appliquent à n'importe quelle valeur de ce paramètre, pourvu que l'opacité reste faible dans le continuum de Balmer.

La figure 1 reproduit le modèle d'atome d'oxygène simplifié que nous avons utilisé. Étant donné que nous désirions étudier les rapports d'intensités de raies de haute excitation, nous avons été amené à considérer douze niveaux, dont trois continuums correspondant aux niveaux fondamentaux de O II.

Nous avons envisagé les transitions suivantes :

a. Transitions radiatives entre niveaux discrets : 1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 4-5, 4′-5′, 5-5, 5′-6′, 1-6 et les transitions inverses;

b. Photoionisations : 1-7, 1-8, 1-9, 2-8, 2-9, 3-9, 4-7, 4′-7, 4-8, 5-7, 5-8, 5-9, 5′-7, 6-8, 6-9. Les transitions inverses donnent les recombinaisons;

c. Excitations par chocs électroniques : 1-2, 1-3, 1-4′, 1-5′, 1-5, 2-3. Les transitions inverses donnent les désexcitations par chocs de seconde espèce;

d. Ionisations par chocs électroniques : toutes les transitions entre les niveaux de O I et les continuums sont possibles.

Nous avons négligé les émissions induites et les recombinaisons par chocs triples.

Les coefficients A_{ij} d'Einstein non trouvés dans la littérature ont été

calculés à l'aide des tables de Bates et Damgaard [2] ou d'après des estimations de Seaton [3]. Le calcul du nombre de photoionisations et d'absorptions par seconde exigeait la connaissance du champ de radiation au point considéré. Pour les transitions situées au delà de la limite de Lyman (sauf 1-6), nous avons seulement considéré le rayonnement photosphérique affecté du facteur de dilution habituel, corrigé pour l'anisotropie de la radiation [4]. Les photoionisations à partir des niveaux fondamentaux se situant toutes au delà de la limite de Lyman, nous avons dû évaluer le champ de radiation dans cette région spectrale. A cette fin, nous avons utilisé une méthode préconisée par Giovanelli et Jefferies, et appliquée par Pottasch [5] à l'étude de l'ionisation de l'hydrogène. La transition 1-6 pose un problème particulier par suite de la coïncidence avec la raie Ly_β pour laquelle l'opacité de l'enveloppe est très grande. Là encore nous avons utilisé l'équation de transfert sous la forme écrite par Pottasch [6], ce qui nous a permis une estimation de l'intensité de Ly_β. Les coefficients d'absorption ont été calculés d'après les expressions données par Seaton [7]. Toutefois, pour l'ionisation à partir des niveaux excités, nous nous en sommes tenu à l'approximation hydrogène. Pour les excitations par chocs électroniques, nous avons repris les valeurs données par Seaton [8] et Percival [9], tandis que nous avons calculé les coefficients d'ionisation par chocs à partir des valeurs des sections efficaces expérimentales de Fite [10].

Une fois tous ces coefficients obtenus, il reste à écrire les équations exprimant, en chaque point de l'atmosphère, l'état stationnaire du système. Étant donné que nous considérons une enveloppe de densité uniforme, les divers coefficients d'excitation, d'ionisation et de recombinaison restent constants à travers l'enveloppe, mais l'intensité du champ de radiation de l'hydrogène dans le continuum et les raies de Lyman varie d'un point à l'autre du milieu. On obtient ainsi un système de 11 équations linéaires non homogènes, dont la solution en $\tau_0 = 2$, est donnée ci-dessous :

		b.			*b*.
$\frac{n_2}{n_1}$	$1{,}42.10^{-1}$	2,57	$\frac{n_{5'}}{n_1}$	$2{,}43.10^{-5}$	3
$\frac{n_3}{n_1}$	$6{,}52.10^{-3}$	54	$\frac{n_6}{n_1}$	$9{,}16.10^{-6}$	4,5
$\frac{n_4}{n_1}$	$7{,}93.10^{-6}$	13	$\frac{n_{6'}}{n_1}$	$1{,}14.10^{-7}$	0,3
$\frac{n_{4'}}{n_1}$	$6{,}91.10^{-4}$	31	$\frac{n_7}{n_1}$	3,89	
$\frac{n_5}{n_1}$	$2{,}92.10^{-6}$	5	$\frac{n_8}{n_1}$	0,74	$8{,}3.10^{-4}$ (pour n_7, n_8, n_9)
			$\frac{n_9}{n_1}$	1,1	

En appliquant les lois de Boltzmann et de Saha, on peut déduire les valeurs des facteurs b_n exprimant l'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique. On peut voir que l'ionisation est particulièrement faible par

rapport à sa valeur à l'équilibre thermodynamique. Cela s'explique aisément par la rareté des ionisations par chocs (à cause de la faible densité) et par le nombre relativement faible de photoionisations par suite de la

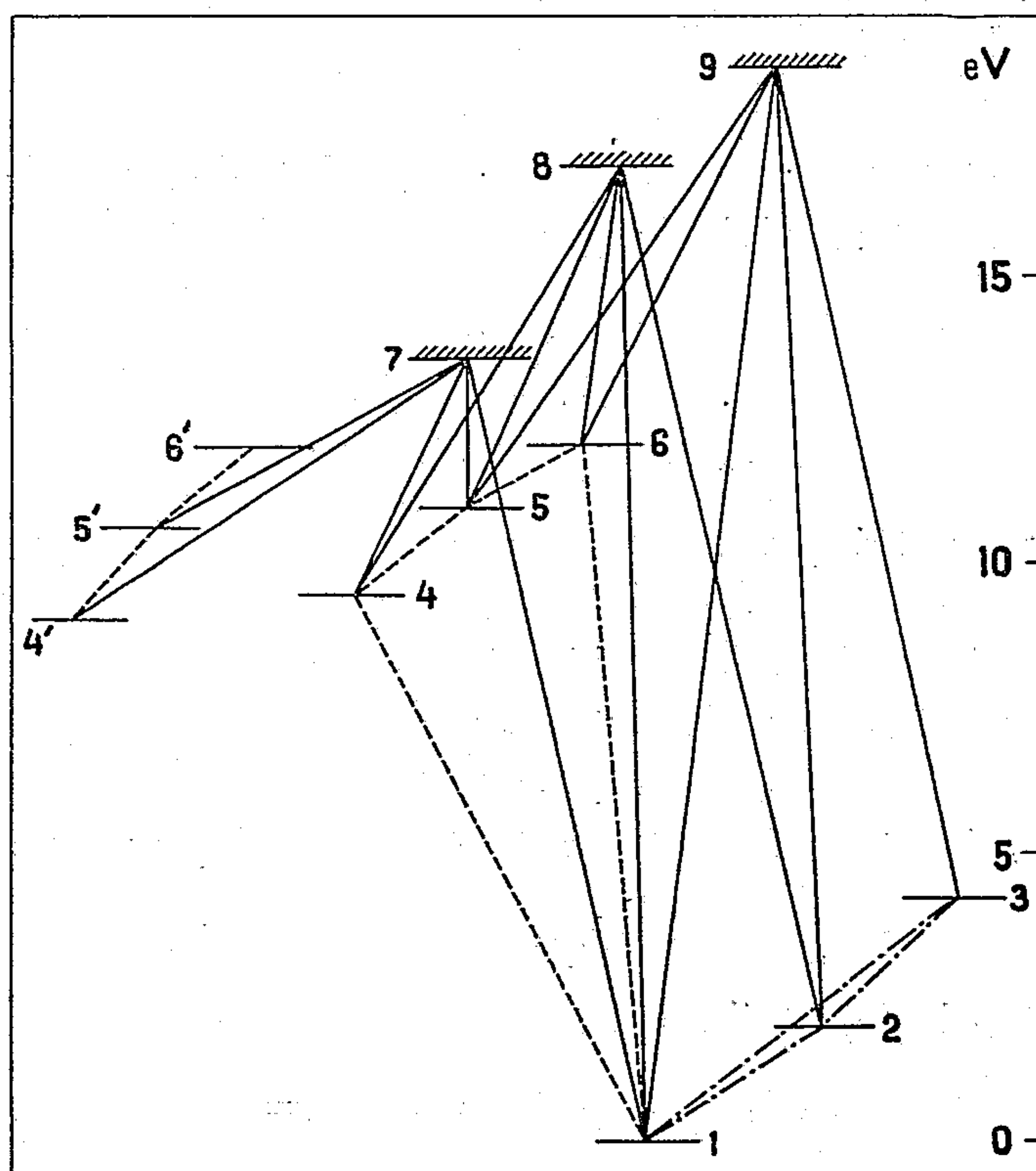


Fig. 1. — Les n°s 1, 2, 3, 4, 5, 6, 4', 5', 6', 7, 8 et 9 désignent respectivement les niveaux $2p^4$, ^3P, ^1D, ^1S, $2p^3\,3s\,^5S$ $2p^3\,3p\,^5P$, $2p^3\,3d\,^5D$, $2p^3\,5s\,^5S$, $2p^3\,5p\,^5P$, $2p^3\,5d\,^5D$, $2p^3\,^4S\,^2D\,^2P$. Les traits pleins représentent les photoionisations; les traits interrompus, les transitions permises et les traits mixtes, les transitions interdites.

grande valeur de la discontinuité de Lyman dans le rayonnement photosphérique. A partir des résultats donnés ci-dessus, il est possible de calculer les intensités relatives des raies permises et interdites de O I observées en émission dans les étoiles du type étudié. Les valeurs des coefficients et le calcul du champ de radiation utilisé seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) A. B. UNDERHILL, *Pub. Dom. Obs. Victoria*, 10, n° 19, 1957.
(2) D. R. BATES et A. DAMGAARD, *Phil. Trans. R. Soc.*, A, 242, 1949, p. 101.
(3) M. J. SEATON, Communication privée.
(4) L. HOUZIAUX, *Ann. Astroph.*, 23, n° 1, 1960.
( ) S. R. POTTASCH, *Thèse, Univ. of Colorado*, 1958, chap. II.
(6) S. R. POTTASCH, *Ibid.*, chap. III.
(7) M. J. SEATON, *Rev. Mod. Phys.*, 30, 1958, p. 979.
(8) M. J. SEATON, *The Airglow and the Auroræ*, Pergamon Press, p. 289.
(9) I. C. PERCIVAL, *Proc. Phys. Soc.*, 70, A, 1957, p. 241.
(10) W. L. FITE, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 815.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Intégration du mouvement du rotateur de Nakano.* Note (*) de M. **Francis Halbwachs**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une précédente Note [1], nous avons étudié le mouvement du corpuscule tournant relativiste régi par les équations

(1) $$\dot{G}_\mu = 0,$$

(2) $$\dot{S}_{\mu\nu} = G_\mu \dot{Y}_\nu - G_\nu \dot{Y}_\mu,$$

(3) $$S_{\mu\nu} \dot{Y}_\nu = I \ddot{Y}_\mu \qquad (I = \text{Cte}).$$

Nous avons montré que le module s_0 du spin $s_\mu = (1/2ic)\,\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} \dot{Y}_\nu S_{\alpha\beta}$ est une constante, et nous avons introduit un « tétrapode » qui, lié d'une façon convenable à $\dot{Y}_\mu$ et s_μ, est identique au rotateur dit de Nakano [2] utilisé par nous dans un article récent [3]. Nous nous proposons d'étudier ici le cas important où l'on suppose en outre que la « masse propre » $\mathfrak{M}_0 = - G_\nu \dot{Y}_\nu / c^2$ est également constante, soit, d'après (1) :

(4) $$G_\nu \ddot{Y}_\nu = 0.$$

On voit, d'après (2) et (3), que

$$S_{\mu\nu} \dot{S}_{\mu\nu} = 2 S_{\mu\nu} u_\nu G_\mu = 2 I \ddot{Y}_\mu G_\mu = 0.$$

Le module $\Sigma_0 = \sqrt{1/2\, S_{\mu\nu} S_{\mu\nu}}$ est aussi constant. Enfin l'expression générale de $S_{\mu\nu}$:

(5) $$S_{\mu\nu} = \frac{i}{c} \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} \dot{Y}_\alpha s_\beta + \frac{1}{c^2} I (\dot{Y}_\mu \ddot{Y}_\nu - \dot{Y}_\nu \ddot{Y}_\mu)$$

donne

$$\Sigma_0^2 \equiv \frac{1}{2} S_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = s_0^2 - \frac{1}{c^2} I \ddot{Y}_\mu \ddot{Y}_\mu,$$

ce qui montre que le module de l'accélération $\gamma_0 = \sqrt{\ddot{Y}_\mu \ddot{Y}_\mu}$ est également une constante.

A partir du point étudié Y_μ on sait [4] définir un autre point $Z_\mu = Y_\mu - R_\mu$ avec

(6) $$M_0^2 c^2 R_\mu = S_{\mu\nu} G_\nu \qquad (M_0^2 c^2 = - G_\mu G_\mu = \text{Cte}.$$

Le « rayon vecteur » R_μ a pour dérivée

(7) $$\dot{R}_\mu = \dot{Y}_\mu - \frac{\mathfrak{M}_0}{M_0^2} G_\mu.$$

Il en résulte

$$\dot{Z}_\mu = \frac{\mathfrak{M}_0}{M_0^2} G_\mu.$$

Ainsi le point Z_μ a un mouvement rectiligne uniforme parallèle à G_μ. Enfin on peut définir le moment angulaire *relatif à* Z_μ, $S^0_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} + R_\mu G_\nu - R_\nu G_\mu$ et l'on a $\dot{S}^0_{\mu\nu} = 0$.

Si nous lions, comme nous l'avions fait au point Y_μ, un tétrapode au point Z_μ, on définit en Z_μ un « système d'inertie » Π_0 en translation uniforme, ce qui montre qu'un rotateur relativiste se compose toujours de deux tétrapodes localisés en deux points différents (modèle bilocal).

Le vecteur R_μ, évidemment orthogonal à G_μ, l'est aussi à $\dot{Y}_\mu$, car

$$M_0^2 c^2 R_\mu \dot{Y}_\mu = S_{\mu\nu} G_\nu \dot{Y}_\mu = - I \ddot{Y}_\nu G_\nu = 0.$$

Il en résulte, d'après (7), que $R_\mu \dot{R}_\mu = 0$. Le *module* $R_0 = \sqrt{R_\mu R_\mu}$ *est constant.*

Enfin on a encore une constante en formant

$$\dot{R}_\mu \dot{Y}_\mu = - R_\mu \ddot{Y}_\mu = \frac{\mathfrak{M}_0^2 - M_0^2}{M_0^2} c^2.$$

Exprimons les deux constantes $R_\mu \ddot{Y}_\mu$ et $R_\mu R_\mu$ en remplaçant dans (6) $S_{\mu\nu}$ par (5) :

$$(8) \quad \begin{cases} M_0^2 c^2 R_\mu \ddot{Y}_\mu = \dfrac{i}{c} \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} u_\alpha s_\beta \dot{u}_\mu G_\nu + I \mathfrak{M}_0 \gamma_0^2, \\ M_0^4 c^4 R_\mu R_\mu = (\mathfrak{M}_0^2 - M_0^2) c^2 s_0^2 + (G_\nu s_\nu)^2 + I^2 \mathfrak{M}_0^2 \gamma_0^2 + 2 I \mathfrak{M}_0 \dfrac{i}{c} \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} u_\alpha s_\beta \dot{u}_\mu G_\nu. \end{cases}$$

En éliminant $\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} u_\alpha s_\beta \dot{u}_\mu G_\nu$ entre ces deux équations on voit que le scalaire $G_\nu s_\nu$ est constant, tous les autres termes étant constants.

Or nous avons établi ([1]) que $\dot{s}_\mu$ est colinéaire à $\dot{Y}_\mu$: $\dot{s}_\mu = k \dot{Y}_\mu$. La propriété $G_\nu s_\nu$ constant, soit $G_\nu \dot{s}_\nu = k G_\nu \dot{Y}_\nu = 0$ entraîne, si $\mathfrak{M}_0$ n'est pas nul, $k = 0$, soit $\dot{s}_\mu = 0$.

Le *spin est donc un vecteur constant.*

Il en résulte

$$s_\nu \ddot{Y}_\nu = 0, \qquad s_\nu \dddot{Y}_\nu = 0, \qquad S_{\mu\nu} s_\nu = 0.$$

Enfin en donnant à G_μ son expression ([4])

$$G_\mu = \mathfrak{M}_0 \dot{Y}_\mu + \frac{1}{c^2} S_{\mu\nu} \ddot{Y}_\nu - \frac{1}{c^2} I \dddot{Y}_\mu,$$

on voit que la constante $G_\mu s_\mu$ est réelle. *Le spin est orthogonal à l'impulsion et à l'accélération.*

Si nous introduisons « l'impulsion transversale » ([4]) $P_\mu = \mathfrak{M}_0 \dot{Y}_\mu - G_\mu$, on voit que les quatre vecteurs $\dot{Y}_\mu$, $\ddot{Y}_\mu$, s_μ, P_μ forment un tétrapode généralisant les axes de Darboux-Frenet. De plus

$$M_0^2 c^2 R_\mu s_\mu = S_{\mu\nu} s_\mu G_\nu = 0,$$

R_μ, orthogonal à $\dot{Y}_\mu$, à G_μ, donc à P_μ, et à s_μ, est donc colinéaire à l'accélération $\ddot{Y}_\mu$.

Le recouvrement est dès lors bien déterminé. Si nous nous plaçons dans le référentiel Π_0 où le point Z_μ est au repos, on voit que le point Y_μ va décrire dans un plan fixe orthogonal au spin un mouvement circulaire uniforme. Ce mouvement généralise celui qu'a obtenu Weyssenhoff ([5]) dans le cas où $S_{\mu\nu}\dot{Y}_\nu = 0$.

Nous pourrons maintenant calculer les constantes de la rotation. Comme R_μ et $\ddot{Y}_\mu$ sont colinéaires

$$R_\mu \ddot{Y}_\mu = \frac{M_0^2 - \mathfrak{M}_0^2}{M_0^2} c^2 = -R_0\gamma_0 \quad \text{ou} \quad R_0\gamma_0 = \frac{\mathcal{P}_0^2}{M_0^2} \quad \text{avec} \quad \mathcal{P}_0^2 = P_\mu P_\mu = (\mathfrak{M}_0^2 - \mathfrak{M}_0^2)c^2.$$

L'orthogonalité de P_μ, $\dot{Y}_\mu$, $\ddot{Y}_\mu$, s_μ nous montre que

$$\frac{i}{c}\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\dot{Y}_\alpha s_\beta \ddot{Y}_\mu G_\nu = -\frac{i}{c}\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\dot{Y}_\alpha s_\beta \ddot{Y}_\mu P_\nu = -s_0\gamma_0\mathcal{P}_0,$$

ce qui, porté dans (8) nous donne

$$-\mathcal{P}_0^2 c^2 = -s_0\gamma_0\mathcal{P}_0 + I\mathfrak{M}_0\gamma_0^2,$$

égalité d'où l'on tire la valeur de γ_0 :

$$\gamma_0 = \mathcal{P}_0 \frac{s_0 - \sqrt{s_0^2 - 4I\mathfrak{M}_0 c^2}}{2I\mathfrak{M}_0}.$$

D'où le rayon

$$R_0 = \frac{2I\mathfrak{M}_0\mathcal{P}_0}{M_0^2} \frac{1}{s_0 - \sqrt{s_0^2 - 4I\mathfrak{M}_0 c^2}}.$$

Enfin, si nous appelons Ω la vitesse angulaire (en fonction du temps propre) on a $\gamma_0 = \Omega^2 R_0$, d'où

$$\boxed{\Omega = \frac{M_0}{\mathfrak{M}_0} \frac{s_0 - \sqrt{s_0^2 - 4I\mathfrak{M}_0 c^2}}{2I}.}$$

En particulier, si l'on se trouve dans un cas où $4I\mathfrak{M}_0 c^2$ est petit devant s_0^2, ce dernier résultat se réduit à

$$\boxed{\Omega = \frac{M_0 c^2}{s_0}.}$$

On voit que cette vitesse « orbitale » est tout à fait différente de la vitesse de rotation « propre » ω considérée dans notre dernière Note. Les deux rotations se font toutes deux autour du spin, mais dans deux espaces distincts.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

([1]) F. Halbwachs, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2293.

([2]) Nakano, *Prog. Theor. Phys.*, 15, 1956, p. 333.

([3]) Halbwachs, Hillion et Vigier, à paraître dans *Nuovo Cimento*.

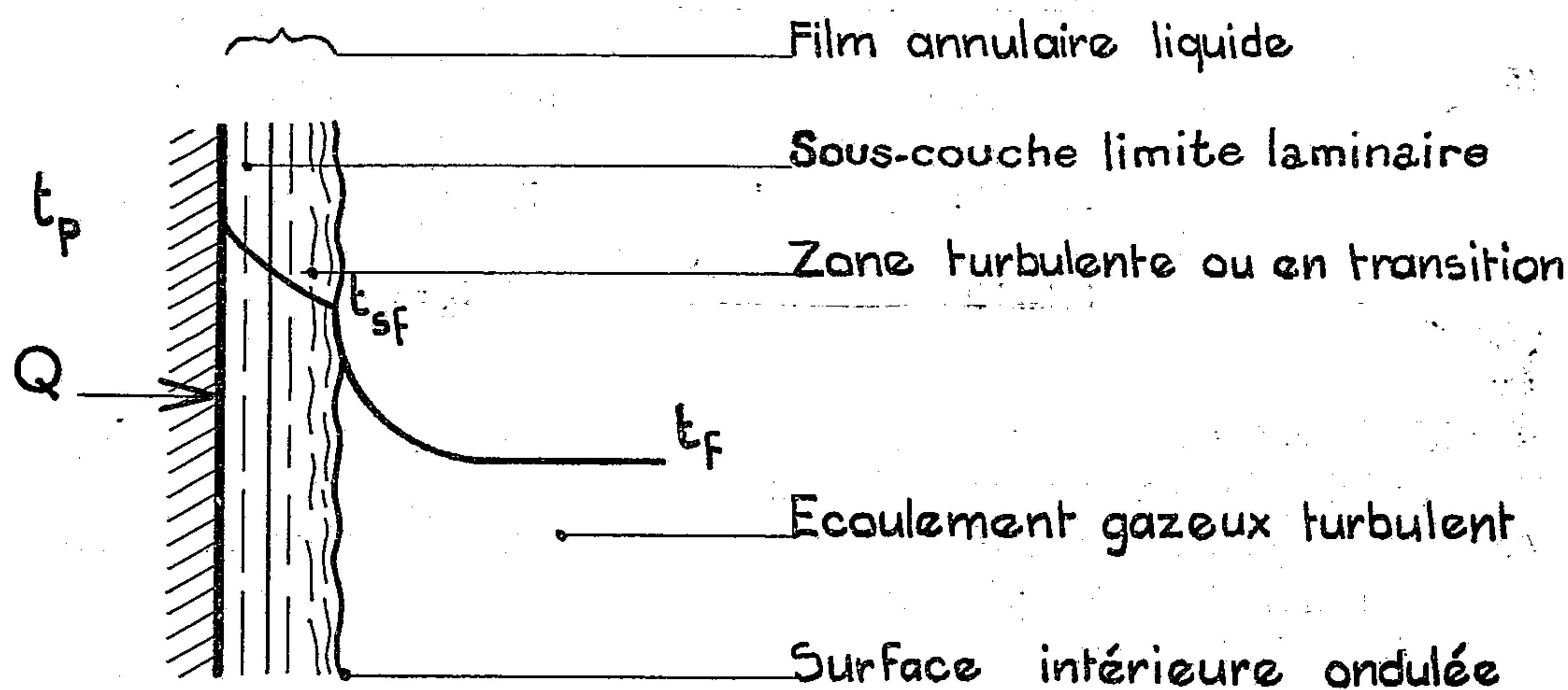
([4]) Halbwachs, *Théorie des fluides à spin relativiste*, Gauthier-Villars, Paris.

([5]) Weyssenhoff et Raabe, *Acta Phys. Pol.*, 9, 1947, p. 8.

THERMOCINÉTIQUE. — *Transfert de chaleur par liquides entraînés dans un écoulement gazeux turbulent (étude théorique).* Note (*) de MM. **Paul Perroud** et **Alain de La Harpe**, transmise par M. Louis Néel.

Nous nous proposons d'analyser les transferts de chaleur dans un écoulement à deux phases et deux composantes, liquide mouillant et gaz, cas pour lequel le liquide forme un film adhérant à la paroi d'un tube cylindrique chauffant.

La figure 1, sur laquelle l'épaisseur du film est fortement exagérée, montre les variations de la température dans une section droite du tube.



La chaleur fournie au fluide est évacuée par convection forcée par le liquide (flux de chaleur q'), par le gaz (flux de chaleur q) et enfin par évaporation du liquide dans le gaz (flux de chaleur correspondant $m_v L$, m_v est le flux de vapeur et L la chaleur latente de vaporisation).

Nous admettrons que q' est négligeable devant $q + m_v L$, que le gaz est saturé en tout point en vapeur du liquide et que la température t_{sf} obéit à une loi, suggérée par la théorie et vérifiée par l'expérience, de la forme

(1) $$t_{sf} = t_f + x(t_p - t_f);$$

dans laquelle x est une constante.

Dans ces conditions, le coefficient d'échanges h à déterminer est défini par

(2) $$h = \frac{Q}{\Delta t};$$

avec

(3) $$\Delta t = t_p - t_f \quad \text{et} \quad Q = q + m_v L.$$

Si l'on pose $h' = q/\Delta t'$, coefficient d'échanges en convection turbulente du gaz seul et qu'on utilise (1) on obtient

$$(4) \qquad \frac{h}{h'} = x\left(1 + \frac{m_v L}{h' \Delta t'}\right); \qquad \text{avec} \quad \Delta t' = t_{sf} - t_f.$$

Nous évaluons m_v en utilisant l'analogie entre transfert de masse et transfert de chaleur. A cet effet nous faisons usage des groupements adimensionnels suivants :

(5)

Nombre de Nusselt (transfert de chaleur) : $N_u = \frac{hD}{k}$,

» Nusselt (transfert de masse) : $N_{u_m} = \frac{\frac{m_v}{\Delta c} D}{\delta}$,

» Reynolds : $R_e = \frac{\rho V D}{\mu} = \frac{V D}{\nu}$,

» Prandtl : $P_r = \frac{\mu C_P}{k} = \frac{\nu}{\alpha}$,

» Schmidt : $S_c = \frac{\nu}{\delta}$.

avec

α, diffusivité thermique du gaz;

δ, diffusivité de la vapeur dans le gaz;

Δc, différence de concentration en vapeur d'eau entre la surface intérieure du film d'eau (température t_{sf}) et le centre de l'écoulement gazeux (température t_f);

ρ, k, C_P, μ et ν, masse spécifique, conductibilité thermique, chaleur spécifique, viscosité dynamique et cinématique du gaz seul;

D, diamètre du tube.

On sait que $N_u = C R_e^{0,8} P_r^{1/3}$ (formule de Colburn); de même par analogie on a

$$N_{u_m} = C R_e^{0,8} S_c^{\frac{1}{3}}.$$

Reprenant l'équation (4), et utilisant les relations (5), nous obtenons

$$(6) \qquad \frac{h}{h'} = x\left(1 + \frac{\Delta c L}{\rho C_P \Delta t'}\left(\frac{\delta}{\alpha}\right)^{\frac{2}{3}}\right).$$

En vertu de la loi de Dalton, et en admettant que la vapeur suit la loi des gaz parfaits, on a

$$(7) \qquad \Delta c = \rho \frac{M_l}{M_g}\left[\left(\frac{\pi}{P - \pi}\right)_{t_{sf}} - \left(\frac{\pi}{P - \pi}\right)_{t_f}\right],$$

où M_l et M_g sont les masses moléculaires du liquide et du gaz, π la tension de vapeur saturante et P la pression statique dans le tube.

D'après (6) et (7), on obtient en première approximation, en posant $t_m = (t_{sf} + t_f)/2$,

$$\frac{h}{h'} = x\left[1 + \left(\frac{\delta}{\alpha}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{L}{C_P} \frac{M_l}{M_g} \left(\frac{P}{(P-\pi)^2} \frac{d\pi}{dt}\right)_{t_m}\right]. \tag{8}$$

Puisque aucune hypothèse particulière n'a été faite sur la nature du gaz et du liquide, la formule (8), adimensionnelle, doit être d'une application générale pour le problème considéré.

Pour un gaz et un liquide donnés, h/h' depend *a priori* de t_m. Cependant nous avons vérifié que ce rapport n'est fonction en fait que de T_m/T_e avec une bonne approximation ; T_e étant la température absolue d'ébullition du liquide sous la pression P et $T_m = t_m + 273°$ C.

La vérification expérimentale de la formule (8) fera l'objet d'une autre publication.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) M. JAKOB, *Heat Transfer*, John Wiley et Co, New-York, 1956.

(*Laboratoire de Basses Températures du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Au sujet de la relation linéaire existant entre la vitesse matérielle et la vitesse de l'onde de choc se propageant dans un métal.* Note (*) de M. **Jean Berger** et Mlle **Suzanne Joigneau**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Il a été constaté que, pour les solides et plus particulièrement pour les métaux, dans de larges domaines de pression de choc, la vitesse de l'onde était une fonction linéaire de la vitesse matérielle. Un calcul théorique nous permet de retrouver cette loi linéaire et d'en calculer les paramètres; ceux-ci sont alors comparés aux données expérimentales.

1. *Les données de l'expérience.* — Des méthodes expérimentales très élaborées ont été mises au point au cours de ces dernières années tant à l'étranger [1] qu'en France [2] pour étudier le comportement des solides et plus particulièrement des métaux sous des chocs dont la pression peut atteindre et même dépasser 0,5 Mbar. Ces méthodes conduisent généralement à la détermination simultanée de la vitesse d'onde U et de la vitesse matérielle u et l'on a constaté, qu'avec une excellente approximation, on pouvait établir une corrélation de la forme $U = A + Bu$ entre ces deux vitesses, A et B étant des paramètres ne dépendant que de la nature de l'échantillon soumis au choc. Il nous a paru intéressant de voir si la théorie permettait de retrouver ce résultat.

2. *Équation d'état.* — On sait qu'une équation d'état assez générale pour les solides est celle proposée par Mie-Grüneisen :

$$p = -\frac{d\Phi}{dv} + \frac{\gamma}{v} E_D,$$

où p est la pression, v le volume spécifique, γ la constante de Grüneisen, E_D l'énergie spécifique de vibration du cristal (énergie de Debye) et Φ le potentiel de cohésion supposé être uniquement fonction du volume.

Pratiquement, en raison de la très faible variation d'entropie dans les solides occasionnée même par des chocs intenses, on obtient une équation d'état satisfaisante en écrivant

$$p = p_i(v) + \frac{\gamma C_v}{v}(T - T_0),$$

où $p_i(v)$ est la loi de compressibilité isotherme du cristal à la température T_0 et C_v sa chaleur spécifique calculée par la formule de Debye.

3. *Calcul des caractéristiques de choc.* — Les vitesses U et u sont calculées en fonction de la compression $\varepsilon = 1 - (v/v_0)$; elles sont liées par les lois de conservation de la masse ($\varepsilon U = u$) et de l'énergie. Pour cette dernière équation, on écrira que l'énergie interne E du cristal déduite de l'équation d'état est égale à l'énergie d'Hugoniot; on obtient ainsi

$$E - E_0 = \frac{C_{v_0}}{C_v}\frac{v_0}{\gamma}(1-\varepsilon)(p - p_i) - T_0\int_0^{\varepsilon}\gamma C_v \frac{d\varepsilon}{1-\varepsilon} + v_0\int_0^{\varepsilon} p_i\, d\varepsilon = \frac{1}{2}p v_0 \varepsilon = \frac{1}{2}u^2,$$

de sorte que

$$u^2 = \varepsilon \frac{p_i v_0 \frac{C_{v_0}}{C_v}(1-\varepsilon) + \gamma_v T_0 \int_0^\varepsilon \gamma C_v \frac{d\varepsilon}{1-\varepsilon} - \gamma v_0 \int_0^\varepsilon p_i \, d\varepsilon}{\frac{C_{v_0}}{C_v} - \left(\frac{\gamma}{2} + \frac{C_{v_0}}{C_v}\right)\varepsilon}.$$

Développons maintenant cette expression selon les puissances croissantes de ε; en particulier on aura

$$p_i(\varepsilon) = \varepsilon p_i'(0) + \frac{\varepsilon^2}{2} p_i''(0) + \ldots,$$

$$\gamma = \gamma_0 + \varepsilon \gamma_0' + \ldots,$$

$$C_v = C_{v_0}(1 + 3\gamma_0 \varepsilon + \ldots).$$

Par ailleurs, la formule de Slater ([3]) appliquée à la pression zéro donne

$$\frac{1}{2} p_i''(0) = \left(\gamma_0 + \frac{2}{3}\right) p_i'(0) \qquad \text{et} \qquad \gamma_0' = -\left(\gamma_0 + \frac{2}{3}\right)\left(2\gamma_0 + \frac{7}{3}\right)$$

et la relation de Grüneisen introduit le coefficient de dilatation α_0 par

$$\alpha_0 v_0 p_i'(0) = \gamma_0 C_{v_0}.$$

On a alors

$$u = A\varepsilon, \qquad \text{avec} \quad A^2 = p_i'(0) v_0 [1 + \gamma_0 \alpha_0 T_0];$$

$$U = A[1 + B\varepsilon], \qquad \text{avec} \quad B = \frac{1}{2} \frac{\gamma_0 + \frac{2}{3} + \gamma_0 \alpha_0 T_0 \left(2\gamma_0 - 4 - \frac{7}{3}\frac{1}{\gamma_0}\right)}{1 + \gamma_0 \alpha_0 T_0}.$$

Et par suite on a bien, au second ordre près, une relation de la forme $U = A + Bu$.

Si l'on considère maintenant que pour les métaux γ_0 est de l'ordre de 2 et α_0 de l'ordre de 7.10^{-5} °K^{-1}, on voit que $\gamma_0 \alpha_0 T_0$ est de l'ordre de 5.10^{-2} et que par suite

$$B \sim \frac{\gamma_0}{2} + \frac{1}{3}.$$

Le même calcul utilisant pour γ la définition de Dugdale et Mac Donald ([5]), conduit à

$$B \sim \frac{\gamma_0 + 1}{2}.$$

Ce dernier résultat coïncide avec un résultat américain ([6]) dont la démonstration n'est pas indiquée.

4. *Comparaison avec les résultats expérimentaux.* — Pour cette comparaison, nous avons utilisé les valeurs de B déduites de mesures de choc dans les métaux publiées dans la littérature ([1]), ([7]), ([8]). Les valeurs de γ_0

ont été calculées par la formule de Slater à partir des coefficients a et b de l'isotherme de Bridgman. Le tableau suivant permet la comparaison.

Solides...		Al.	Bi.	Cu.	Mg.	Pb.	Sn.	Zn.
a(Mbar^{-1}).....		1,3696	2,9735	0,7270	3,0173	2,4190	1,8449	0,3637
b(Mbar^{-2}).....		5,20	23,3073	1,4826	21,094	17,925	8,5819	7,8708
$B_{\text{théor}} = \frac{\gamma_0}{2} + \frac{1}{3}$...		1,386	1,318	1,403	1,158	1,532	1,261	1,409
B_{exp}	(1)........	1,349	1,982	1,514	1,143	1,532	1,712	1,542
	(7)........	–	1,335	1,473	–	1,248	1,327	1,446
	(8)........	1,321	–	–	–	–	–	–
$A_{\text{théor}}$ (m/s).....		5 215	1 875	3 989	4 443	1 967	2 774	2 988
$\dot{A}_{\text{exp}}$ (m/s)	(1)...	5 363	1 259	3 944	4 706	2 014	2 378	3 073
	(7)...	–	2 005	3 941	–	2 352	2 798	3 222
	(8)...	5 225	–	–	–	–	–	–

Les pression de choc de (7) sont généralement supérieures à 0,5 Mbar.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) J. M. WALSH, M. H. RICE, R. G. MC QUEEN et F. L. YARGER, *Phys. Rev.*, 108, n° 2, 1957, p. 196-216.

(2) J. VIARD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 820.

(3) J. C. SLATER, *Introduction to chemical Physics*, chap. XIV, Mc Graw-Hill, New-York, 1939.

(4) P. W. BRIDGMAN, *The Physics of high pressure*, G. Bells, 1952.

(5) J. S. DUGDALE et D. K. C. MAC DONALD, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 832.

(6) M. H. RICE, R. G. MCQUEEN et J. M. WALSH, *Solid State Physics*, 6, 1958, p. 1-60.

(7) L. V. AL'TSHULER, K. K. KRUPNIKOV et M. I. BRAZHNIK, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 34 (7), n° 4, 1958, p. 614-619.

(8) H. D. MALLORY, *J. Appl. Phys.*, 26, n° 5, 1955, p. 555-559.

ACOUSTIQUE. — *Influence de la nature des parois d'un tube de résonance acoustique pour déterminer la vitesse du son dans les liquides.* Note de MM. **Constantin Sălceanu** et **Mircea Zăgănescu**, présentée par M. André Léauté.

L'influence de la nature des parois d'un tube de résonance acoustique, pour déterminer la vitesse du son dans les liquides, a été signalée pour la première fois par Helmholtz, dans le sens que la vitesse du son dans un liquide enfermé à l'intérieur d'un tuyau est affectée par un transport d'énergie aux parois et que la grandeur de la variation dépend des caractéristiques du tuyau. Les conclusions d'Helmholtz ont été précisées par Korteweg (2) et, après, par Bungetzianu (2), la méthode du dernier nous servant comme guide pour la mesure de la vitesse du son dans les liquides. Bungetzianu arrive à la conclusion que les tubes de fer présentent une résistance plus grande que celles de verre, allongeant ainsi la colonne de résonance du liquide.

Dans nos expériences sur la résonance des liquides, en employant des tubes en caoutchouc, plomb ou bois, pour examiner l'influence de la nature des parois du tube sur la hauteur de la colonne de résonance, nous n'avons pas obtenu des maximums de résonance du liquide par la variation de la hauteur de la colonne du liquide dans le tube. Tout s'est passé comme si l'énergie de l'onde sonore avait été dissipée dans les parois du tube de résonance, l'énergie sonore retenue par le liquide restant trop petite pour être détectée.

Dans cette Note, nous tâchons d'expliquer l'influence de la nature des parois du tube de résonance en considérant *l'impédance acoustique* des tubes de résonance, qui peut être calculée à l'aide des formules établies par E. Skudrzyk (3). Elle est donnée par l'expression

$$|Z|\omega h\rho\,\frac{1-\dfrac{f^2}{f_0^2}}{\dfrac{f^2}{f_0^2}},$$

où ω est la pulsation, h est l'épaisseur et ρ la densité de la substance du tube de résonance. Le facteur f représente la fréquence du son employé et le facteur f_0, la *fréquence de résonance radiale* du tube, donnée par l'expression

$$f_0=\frac{c}{2\pi R},$$

où c est la vitesse du son dans le tube de résonance et R son rayon. Comme le facteur f_0 est de l'ordre de 40 000 Hz pour tous les matériaux employés (sauf le caoutchouc) et comme nous travaillons avec une fréquence sonore

de 1 400 Hz, nous pouvons négliger le rapport f^2/f_0^2 au numérateur dans l'expression de $|Z|$ et l'on obtient

$$|Z| = \omega h \rho \frac{f_0^2}{f^2} = \frac{2\pi}{f} h \rho \frac{c^2}{4\pi^2 R^2} = \frac{1}{2\pi f R^2} h \rho c^2.$$

D'autre part, l'impédance $|Z|$ peut être considérée comme une résistance complexe, intercalée entre la source sonore (assimilée à une source de courant électrique alternatif) et le milieu extérieur. On sait que la pression sonore peut être assimilée à la tension électrique.

L'impédance $|Z|$ sera d'autant plus petite que la tension de sortie sera plus grande. En langage acoustique, cela signifie qu'une impédance petite donnera lieu à une pression sonore plus grande sur les parois extérieures du tube de résonance, donc à une radiation sonore plus forte vers l'extérieur. Dans ces conditions, l'énergie du champ sonore à l'intérieur du tube de résonance peut devenir si petite, que le maximum de résonance dans le liquide soit rendu imperceptible (quoique en principe il doive exister).

L'expérience confirme ces conclusions théoriques. Dans les tubes de résonance ayant un produit ρc^2 très petit, le maximum de résonance n'a pas pu être observé. Le tableau suivant donne le produit ρc^2 pour quelques matériaux employés :

Matériaux.	ρ.	c(m/s).	$\rho c^2 . 10^6$
Bois (pin)	0,7	3 400	8,1
Plomb	1,6	1 300	2,7
Verre	2,5	3 950	89
Fer	7,8	5 000	195

Dans le cas d'un tube de résonance dont les parois sont en caoutchouc, les formules mentionnées ne sont plus applicables. Dans ce cas le binome $[1 - (f^2/f_0^2)]$ devient négatif. Mais, le caoutchouc présente un coefficient d'amortissement très grand pour les ondes sonores, le son étant absorbé presque totalement par les parois de caoutchouc du tube de résonance. On peut concevoir la diminution de la fréquence de résonance radiale dans le cas du caoutchouc ($f_0 \simeq 740$ Hz) comme étant due à la présence d'un terme supplémentaire, soustractif, dans l'expression de f_0, il dépend du coefficient d'amortissement et il prend une valeur élevée pour le caoutchouc. Dans le cas des autres matériaux employés, ce terme est négligeable.

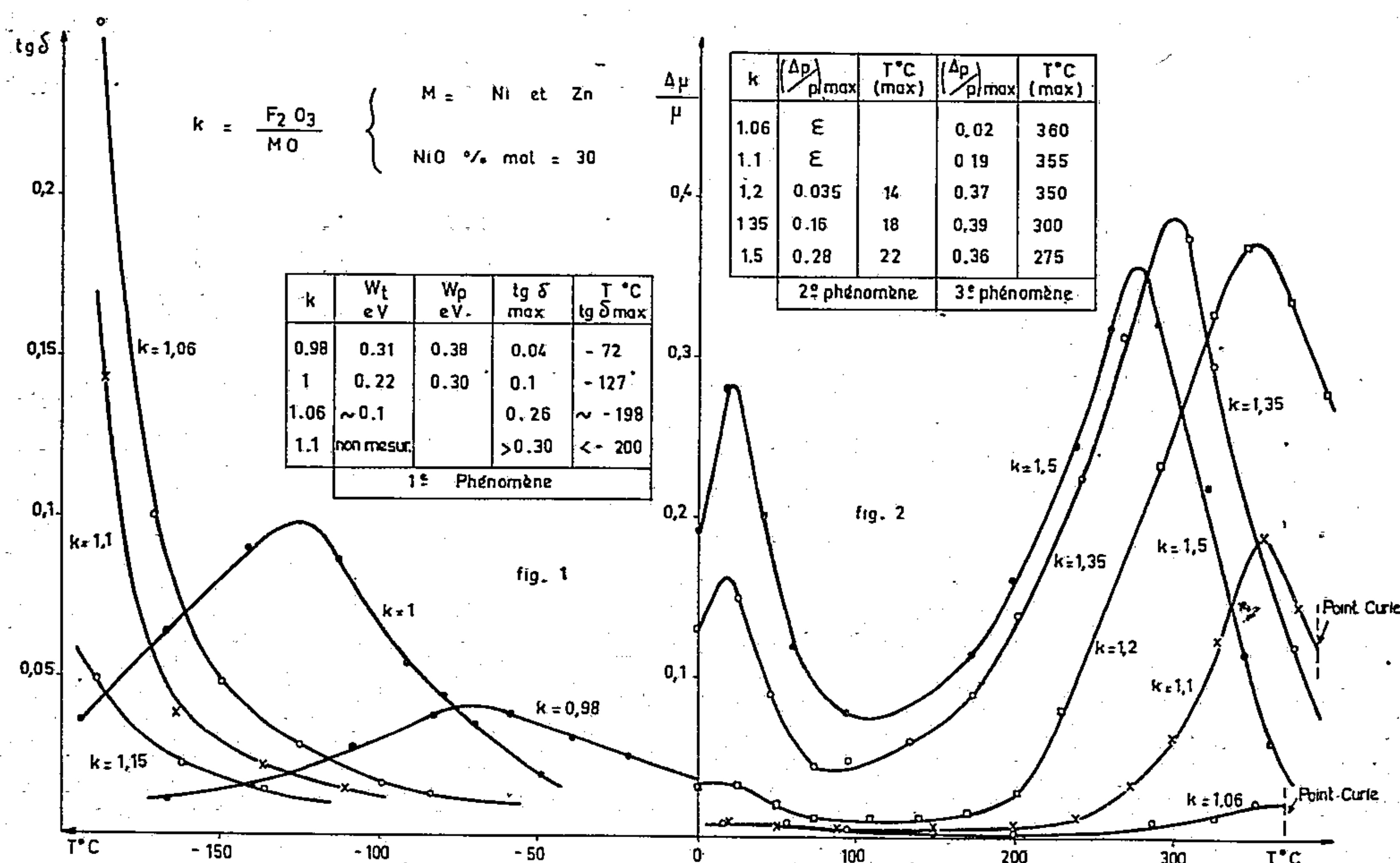
Pour des raisons de commodité nous avons préféré travailler avec un tube de résonance en verre, ayant comme caractéristiques : 5 mm comme épaisseur de la paroi et 18 mm comme diamètre intérieur (longueur 1,50 m).

(1) KORTEWEG, *Ann. Phys.*, 5, 1878, p. 525.
(2) BUNGETZIANU, *Résonance des liquides*, Bucarest, 1914, p. 153.
(3) E. SKUDRZYK, *Die Grundlagen der Akustic*, Wien, 1954, p. 33 (ed. russe).

MAGNÉTISME. — *Traînage de diffusion dans les ferrites de nickel-zinc riches en fer.* Note de M. **André Marais** et M[lle] **Thérèse Merceron**, transmise par M. Louis Néel.

Des ferrites de nickel-zinc riches en fer présentent, entre la température de l'azote liquide et le point de Curie, trois bandes de traînage dont on précise l'origine.

La désaccommodation de la perméabilité initiale et le facteur de pertes sont deux aspects d'un même phénomène de traînage et ils se manifestent séparément dans deux intervalles de température [1]. Sous l'un ou l'autre de ces deux aspects, le choix étant guidé par l'emplacement de l'intervalle de température, nous avons étudié le traînage de ferrites de nickel-zinc à teneur en fer croissante, obtenus en faisant varier le rapport moléculaire initial $k = Fe_2O_3/MO$ de 0,98 à 1,5 ($M = Ni + Zn$, Ni étant maintenu constant). Afin de rendre les résultats comparables, nous avons utilisé



k	W_t eV	W_p eV	tg δ max	T °C tg δ max
0.98	0.31	0.38	0.04	- 72
1	0.22	0.30	0.1	- 127
1.06	~ 0.1		0.26	~ - 198
1.1	non mesur.		> 0.30	< - 200
	1er Phénomène			

k	$(\Delta\mu/\mu)_{max}$	T °C (max)	$(\Delta\mu/\mu)_{max}$	T °C (max)
1.06	ε		0.02	360
1.1	ε		0 19	355
1.2	0.035	14	0.37	350
1 35	0.16	18	0,39	300
1.5	0.28	22	0.36	275
	2e phénomène		3e phénomène	

les mêmes conditions de préparation, 4 h à 1250° C dans O_2 pur. Lorsque $k > 1$, il se forme une petite quantité de fer ferreux, mais insuffisante pour atteindre la stœchiométrie; l'excès de Fe_2O_3 qui en découle entraîne l'existence de lacunes dans la structure spinelle.

On constate la présence, dans ce type de ferrite, de trois phénomènes de relaxation que nous allons caractériser et qui apparaissent isolément dans l'intervalle compris entre la température de l'azote liquide et le point de Curie.

A basse température, de — 200 à 0° C (*fig.* 1), le facteur de pertes tg δ (mesuré à 1 kc/s) passe par un maximum qui croît avec k et se déplace

progressivement vers des températures plus basses ([1]), ([2]), ([3]). Des mesures en fonction de la température et pour un même échantillon du facteur de pertes à différentes fréquences, d'une part, et de la résistivité d'autre part, nous avons déduit les énergies d'activation W_t et W_ρ (tableau, *fig.* 1). De la similitude des valeurs trouvées dans les deux cas, de leur grandeur et du processus de la conductibilité électronique généralement admis pour les ferrites ([4]), nous retiendrons comme mécanisme du traînage, dans ces limites de températures, un échange électronique entre les ions ferreux et ferriques situés sur les mêmes sites cristallographiques (octaédriques). Cet échange est consécutif à un changement de direction de l'aimantation spontanée.

Au-dessus de 0° C, deux autres phénomènes de relaxation sont mis en évidence par la variation relative de la perméabilité pendant un temps limité (30 mn), après désaimantation (*fig.* 2). Le premier phénomène qui entraîne un maximum de $\Delta\mu/\mu$ aux environs de 20° C, n'apparaît nettement que lorsque le rapport moléculaire initial atteint la valeur 1,2. Ce maximum varie ensuite comme k et, en particulier, est égal à 0,28 pour la valeur $k = 1,5$. L'énergie d'activation déduite des mesures de tg δ est voisine de 0,85 eV.

TABLEAU I.

k	1	1,2	1,35	1,5
Fe^{++} (% poids)	0,2	2,4	3,6	4
Fe_2O_3 en excès (% mol)	-	1,85	3,6	5,65

L'analyse chimique a permis de traduire l'incidence de k sur la composition finale du ferrite (tableau I). La désaccommodation à 20° C ne devient sensible que lorsque la concentration en Fe^{++} est voisine de 2 %, et elle croît ensuite avec cette concentration. Nous ferons l'hypothèse qu'un réarrangement électronique $Fe^{++} \leftrightarrows Fe^{+++}$ est également responsable de cette désaccommodation, mais étant donné la grandeur de l'énergie d'activation et la plus forte teneur en fer ferreux, ces échanges électroniques s'effectueraient entre des ions ferreux et ferriques situés sur des sites cristallographiques différents. Des essais sont en cours qui doivent permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

A plus haute température, entre 250 et 400° C, on observe une désaccommodation importante qui se manifeste dès que k est supérieur à 1 (*fig.* 2). Le maximum de $\Delta\mu/\mu$ augmente avec k jusqu'à $k = 1,2$ environ, puis se stabilise. Par ailleurs, la température correspondant à ce maximum se déplace progressivement de 350 à 275° C. Ce troisième phénomène semble lié à l'excès de Fe_2O_3 par rapport à la stœchiométrie, qu'on peut déduire de k et de la quantité de fer ferreux (tableau I, 2e ligne). Pour les valeurs de k inférieures à 1,5, cet excès se traduit par des lacunes de cations. Pour $k = 1,5$ et au-dessus, il comprend, en outre, une petite quantité d'une deuxième phase mise en évidence par un examen radiocristallographique, le sesquioxyde $Fe_2O_3\alpha$.

La mesure, à différentes températures, de la désaccommodation présentée par l'échantillon pour lequel $k = 1,35$, a permis de déterminer une énergie d'activation de 0,9 eV. Pour expliquer ce phénomène, tel que nous venons de le caractériser, nous envisageons une diffusion ionique, possible à si basse température grâce à la présence de lacunes. Cet ordonnancement par rapport à la direction de l'aimantation spontanée, crée un terme d'anisotropie qui favorise une direction cristallographique.

Nous avons étendu cette anisotropie uniaxiale à l'échelle de l'échantillon par un traitement sous champ magnétique à 250° C suivi d'un refroidissement rapide ([5]). Le cycle d'hystérésis de l'échantillon ainsi traité est rectangulaire ce qui est en accord avec l'hypothèse formulée.

Les trois phénomènes que nous venons d'étudier et qui ont pour origine l'excès initial de Fe_2O_3 ne sont pas spécifiques du ferrite de nickel-zinc et se retrouvent en particulier dans les ferrites de manganèse-zinc. En outre, nous montrerons par ailleurs que la diffusion ionique permet d'expliquer les cycles particuliers obtenus avec les ferrites à excès de fer renfermant une faible proportion de cobalt.

(1) A. Marais et Mlle Th. Merceron, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2976.
(2) H. P. J. Wijn, *Thèse*, 1953.
(3) A. von Kienlin, *Z. Angew. Phys.*, 9, n° 5, 1957, p. 245.
(4) E. J. W. Verwey et J. H. de Boer, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 55, n° 6, 15 juin 1936.
(5) L. Neel, *J. Phys. Rad.*, 15, n° 4, 1954, p. 225.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du corps solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un effet non linéaire dans les amplificateurs à transistors avec réaction.* Note (*) de M. **Igor Gumowski**, transmise par M. Charles Camichel.

Un effet non linéaire, très difficilement décelable par mesures directes sur les transistors, devient prononcé lorsqu'on utilise les transistors dans un amplificateur avec réaction.

Dans l'étude des transistors on rencontre un certain nombre de phénomènes susceptibles de produire un effet non linéaire. En particulier on peut constater [1] :

a. Une dépendance non linéaire entre le courant collecteur et la tension base.

b. Une variation du facteur d'amplification collecteur-base avec le courant émetteur.

c. Une variation de l'impédance base-émetteur avec le courant émetteur.

d. Une variation des capacités de jonction avec la tension.

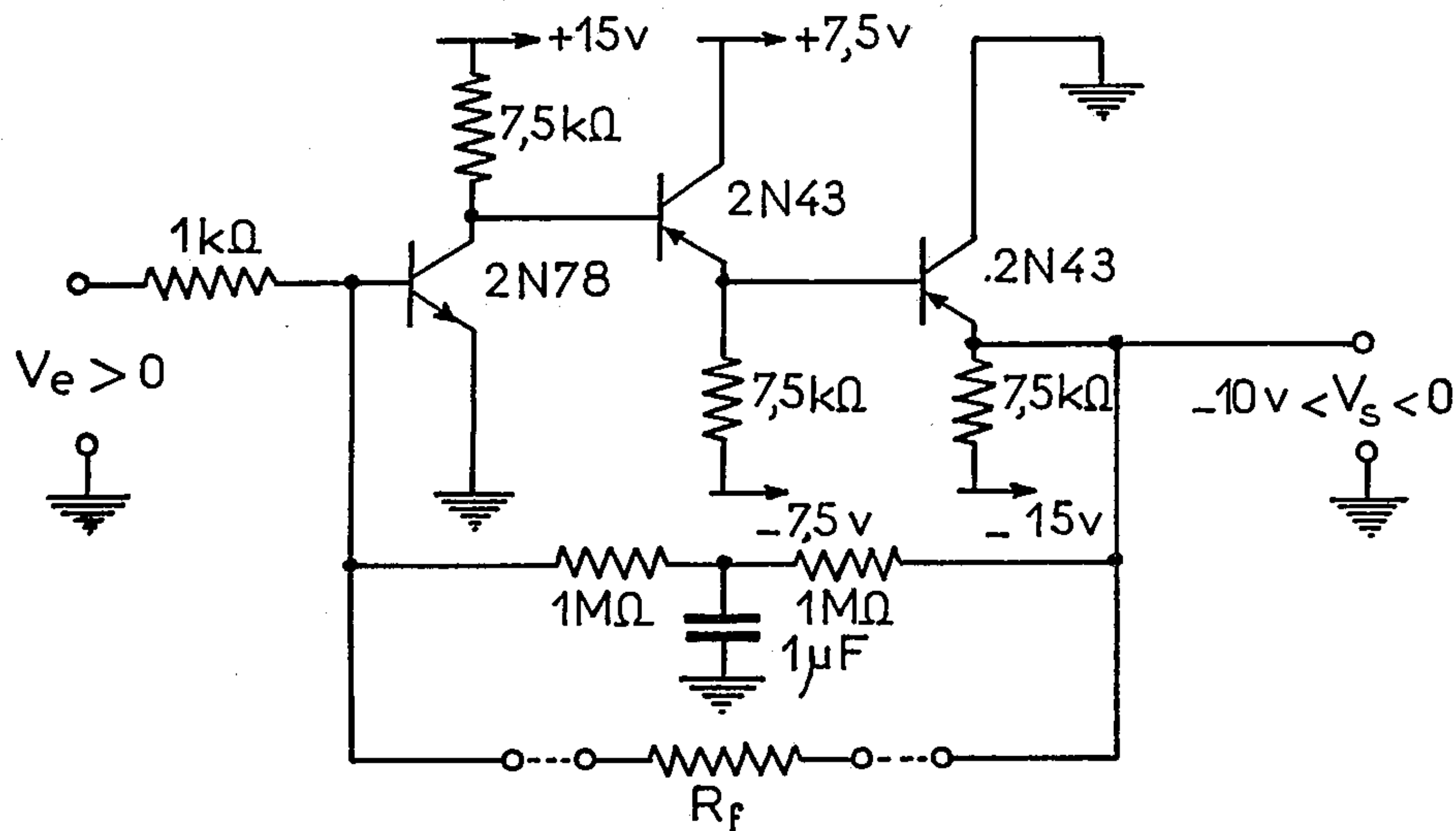


Fig. 1. — Schéma de l'amplificateur.

e. Une variation de la capacité de diffusion avec le courant émetteur.

f. Une variation de résistance de la connexion interne de base avec la tension collecteur.

g. Une variation du temps de transit des porteurs du courant avec la tension collecteur.

Le phénomène *a* peut être rendu négligeable par le choix d'un circuit convenable, par exemple, un circuit qui fait varier le courant base plutôt que la tension base du transistor. Quant aux phénomènes *b* à *g*, grâce à un choix des matériaux et de la géométrie, et surtout grâce à une fabri-

cation très soignée, ils sont aussi négligeables dans la gamme des fréquences où le gain en puissance du transistor est appréciable. Les hypothèses maintenant classiques, qui permettent de décrire le transistor au moyen d'un circuit équivalent linéaire à paramètres constants semblent donc bien justifiées.

La conclusion précédente est tout à fait juste si l'on ne considère le transistor que dans les circuits sans réaction externe appréciable. Mais lorsqu'on étudie les amplificateurs avec réaction externe supérieure à environ 20 dB, cette conclusion semble s'avérer inexacte. On entend par réaction externe : 20 log (1 + AH), A étant le gain de la chaîne directe et AH le gain en boucle ouverte.

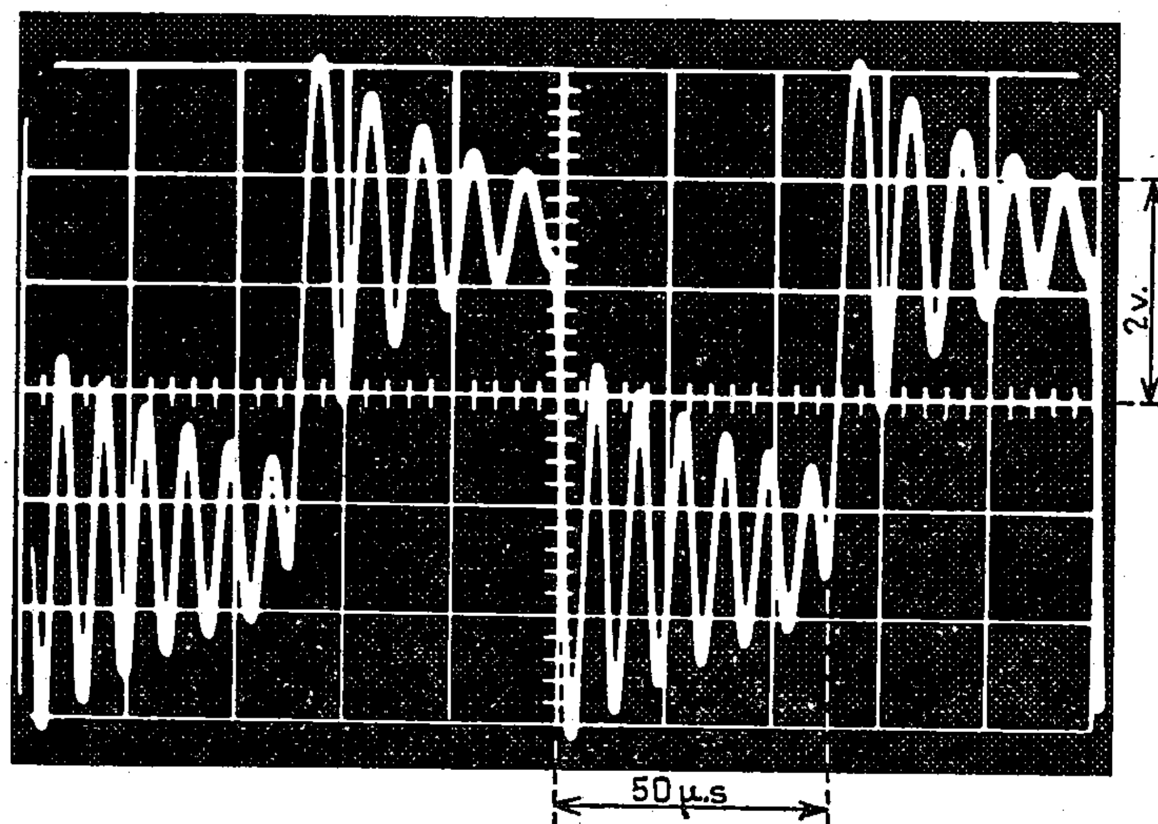


Fig. 2.

En effet, une réaction externe de 20α dB peut augmenter la bande passante de l'amplificateur par un facteur 10α. Il en résulte que les phénomènes complètement négligeables sans réaction externe, puisqu'en dehors de la bande utilisable, se trouvent ramenés par la réaction à l'intérieur de cette bande. De plus, la stabilité d'un système en boucle fermée dépend critiquement de ses propriétés en boucle ouverte, l'intervalle des fréquences le plus important étant celui où le déphasage est voisin de 360° (compte tenu du changement de signe de l'amplificateur) et le gain voisin de 0 dB. Or, pour un amplificateur dont la chaîne directe présente un gain élevé (on peut obtenir aisément 10^5 avec trois étages), la partie des caractéristiques qui contrôle la stabilité en boucle fermée se trouve généralement dans la zone où les effets non linéaires ne sont pas tous négligeables. En d'autres termes si l'on s'intéresse à l'étude de la stabilité d'un amplificateur en boucle fermée, le circuit équivalent habituel d'un transistor s'avère de peu de valeur, puisque le phénomène non linéaire qu'il néglige se trouve précisément dans cette zone.

La figure 1 montre un amplificateur dont la chaîne directe ($R_f = \infty$) a un gain en tension de $1,7.10^5$ (105 dB), le point — 3 dB étant à 1,5 kHz. Le déphasage total mesuré à 100 kHz n'est que de 280°, le déphasage calculé étant même inférieur à cette valeur. Cet amplificateur semble complètement linéaire pour $-10\,V < V_s < 0$. En régime transitoire, il se comporte essentiellement comme un circuit à une seule constante de temps.

Or, avec une réaction externe légèrement supérieure à 40 dB ($R_f = 1\,M\Omega$) cet amplificateur oscille sinusoïdalement à une fréquence légèrement supérieure à 100 kHz. Avec une réaction de 40 dB ($R_f = 1,7\,M\Omega$) l'amplificateur est stable, le point — 3 dB étant situé entre 160 et 170 kHz. Sa réponse en fréquence comporte, cependant, un maximum (type résonance), variable avec le niveau du signal, un peu au-delà de 100 kHz. Une telle variation du maximum peut s'illustrer au moyen de la réponse transitoire à une onde carrée. La figure 2 montre une telle réponse, où la dissymétrie est bien en évidence, bien que le signal V_s n'occupe que 60 % de l'intervalle linéaire disponible ($0,2\,V_{s\,max} < V_s < 0,8\,V_{s\,max}$).

(*) Séance du 28 octobre 1959.

(1) Lo Enders, Zawels, Weldhaner et Cheng, *Transistor Electronics*, Prentice-Hall, 1957.

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Dispositif électronique de régulation de vitesse pour moteur asynchrone d'induction à vitesse variable.* Note (*) de M. **César Curie**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur présente un dispositif de régulation simplifiée ne faisant pas intervenir de dynamo-tachymétrique en bout d'arbre de la machine et expose les résultats qu'il a obtenu sur un modèle étudié au Laboratoire.

Nous avons rappelé dans une Note précédente [1] le principe du réglage de la vitesse des moteurs asynchrones d'induction, équipés à l'aide de redresseurs à gaz et de thyratrons. Le schéma de ce dispositif est représenté par la partie gauche de la figure 1.

Afin d'améliorer les performances du moteur au point de vue de la stabilité de sa vitesse, en fonction de la charge, nous avons été amenés à adapter, au dit dispositif, un circuit électronique de régulation. Le circuit de détection de vitesse est constitué par un ensemble redresseur R. d 1, en pont trihexaphasé, d'une cellule de filtrage et d'un potentiomètre P 1 : aux bornes de celui-ci apparaît une tension proportionnelle à celle du rotor du moteur asynchrone M, et sensiblement liée à la vitesse du moteur. Cet ensemble est représenté par la partie supérieure gauche de la figure 1.

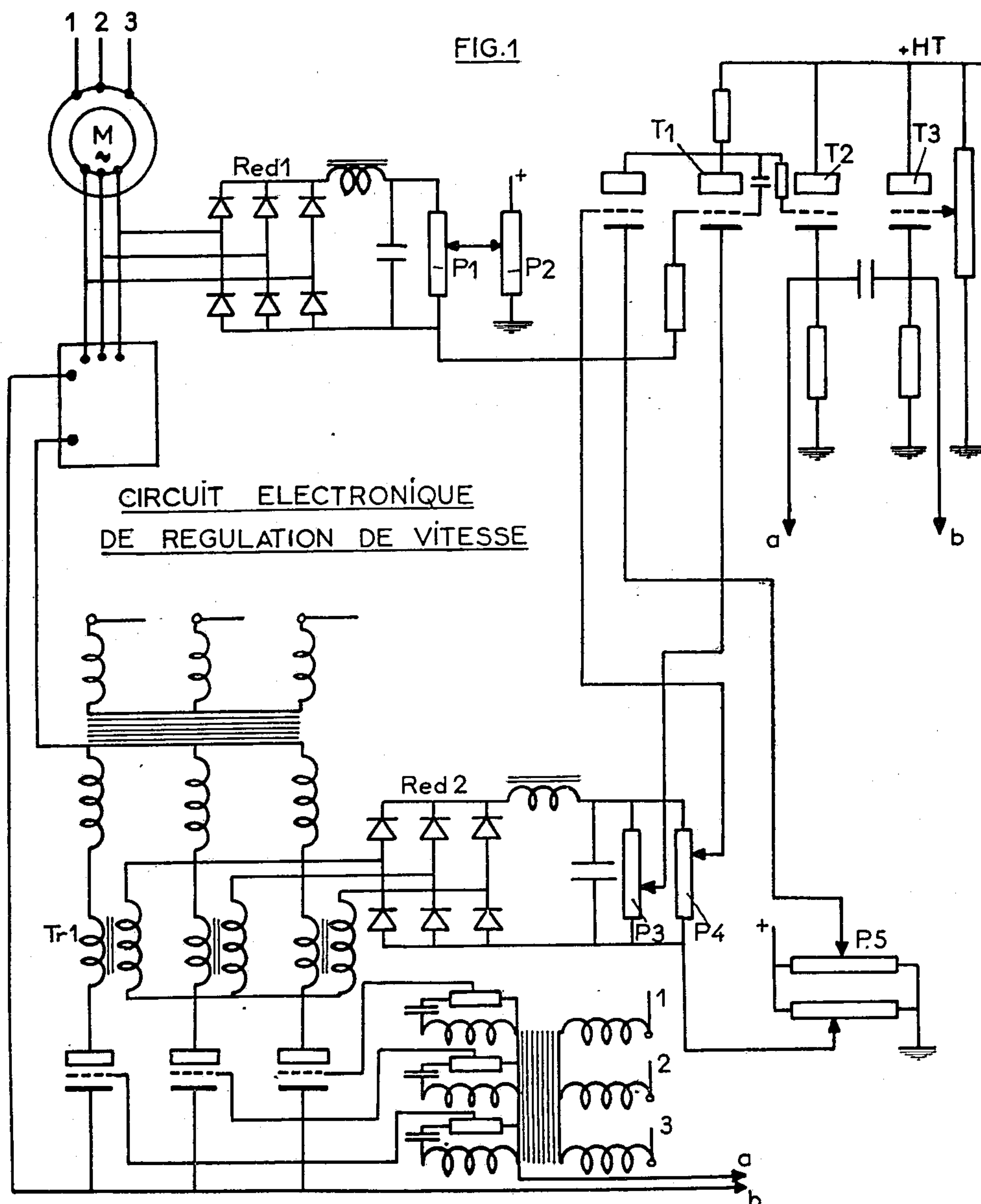
Une fraction de cette tension, limitée par le curseur du potentiomètre P 1, est mise en opposition avec une tension de référence réglable, délivrée aux bornes du potentiomètre P 2 (la tension de référence est fournie par un tube stabilisateur de tension, non représenté sur le schéma).

La différence de tension qui en découle, ou tension d'erreur, est appliquée à la grille, de la partie amplificatrice du tube T 1 et convenablement orientée, afin d'assurer à T 1, une polarisation correcte. Cette tension d'erreur représente approximativement l'écart de vitesse.

En réalité, la tension rotorique ne représente pas exactement la vitesse du moteur asynchrone, c'est la f. é. m. du rotor qui est liée au glissement du moteur. Pour se rapprocher, d'autant plus, d'une image exacte de la vitesse, il y a lieu de faire intervenir un terme correcteur représentant les chutes de tension dans le rotor, fonction, elles-mêmes de l'intensité rotorique, donc de la charge. Un transformateur intensité-tension T. r 1 délivre une tension proportionnelle au courant, traversant le convertisseur. Une cellule redresseuse R. e. d 2, suivie d'un filtre, délivre aux bornes du potentiomètre P 3; la tension-image de l'intensité rotorique. Cet ensemble est représenté à la partie inférieure de la figure 1.

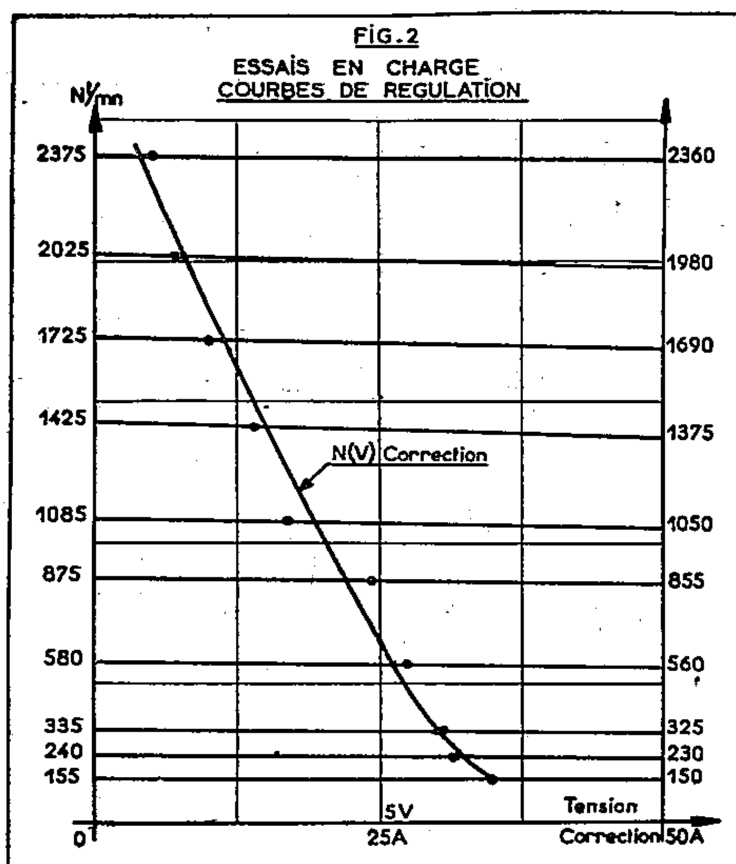
Nous avons tracé (*fig.* 2) la variation de ce signal correcteur en fonction de la vitesse, pour l'intensité nominale de l'équipement. Cette variation étant sensiblement linéaire, on a donc couplé le curseur du potentiomètre P 3 à celui de la commande P 2, lui-même linéaire en fonction de la vitesse. La tension de correction, ainsi obtenue, est insérée, avec le

signe convenable, sur le circuit cathodique de la lampe amplificatrice T 1. Le potentiel de la plaque suit les variations de la tension rotorique et du signal correcteur, qui s'ajoutent. Ce potentiel se retrouve, en basse impédance, aux bornes de la résistance cathodique, du cathode follower T 2.



Une tension, de contre-batterie, est fournie par T 3, pour assurer une polarisation convenable, des grilles des thyratrons, équipant le convertisseur, et dont la variation modifie la vitesse du moteur. En plus de ces éléments, qui entrent dans la boucle de régulation du système, le « limiteur de courant » assure une protection indispensable. En effet, si le couple, demandé sur l'arbre du moteur, a tendance à dépasser le couple nominal,

le dispositif de régulation, seul, aurait tendance à maintenir la vitesse, quel que soit le couple résistant. Le but du dispositif limiteur est d'empêcher le courant du convertisseur de dépasser une certaine valeur. Pour cela, on injecte sur la grille de la triode de gauche du tube T 1, une fraction de la tension-image de l'intensité rotorique : cette triode est portée au cut-off par le diviseur de tension P 5; on règle P 5, de façon à ce que ce tube n'amorce, que pour une valeur donnée de son potentiel de grille, c'est-à-dire pour une valeur donnée du courant rotorique. L'anode de



cette triode, ayant la même résistance de charge que la triode, amplificatrice, le potentiel de cette anode, commune aux deux triodes, est conditionné par le courant de la triode gauche du tube et le couple moteur est maintenu constant. De ce fait, tant que le courant rotorique maximum admissible, représentant le couple nominal du moteur, n'a pas été atteint, le dispositif fonctionne sous le contrôle de la « tension-image-vitesse corrigée ». A partir du moment où le courant rotorique tend à dépasser sa valeur maximale admissible, le limiteur entre en jeu, et le dispositif fonctionne sous le contrôle de la tension-image de l'intensité rotorique.

Le modèle étudié au Laboratoire, équipe un dispositif à vitesse variable monté sur une fraiseuse. La puissance du moteur asynchrone d'induction est de 35 ch à 3 000 t/mn. Nous avons représenté (*fig.* 2) les courbes de la vitesse en fonction de l'intensité, traversant le convertisseur, représentant le couple moteur. Dans les conditions de l'équipement réalisé, le dispositif, entre la marche à vide et en pleine charge, assure un taux de régulation de l'ordre de 4 % à 0,7 %.

Le taux de régulation a été maintenu sensiblement constant par action sur la tension de correction.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) M. Teissié-Solier, C. Curie et J. Roux, 241, 1955, p. 476.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Utilisation des électrons secondaires pour améliorer l'extraction et la focalisation d'un faisceau d'ions lithium* Li^+ *issus d'une source solide.* Note de M. **Jean-Pierre Poffe**, présentée par M. Louis de Broglie.

La charge d'espace impose des limites à la densité de courant des faisceaux ioniques intenses (quelques milliampères par centimètre carré) et peu énergiques (quelques kiloélectrons-volts). Elle annule en effet le champ extracteur sur la surface émissive et cause une divergence importante du faisceau. Utilisant des pièges électrostatiques longitudinaux, Bernas et Sarrouy (1) ont accumulé les électrons d'ionisation du gaz

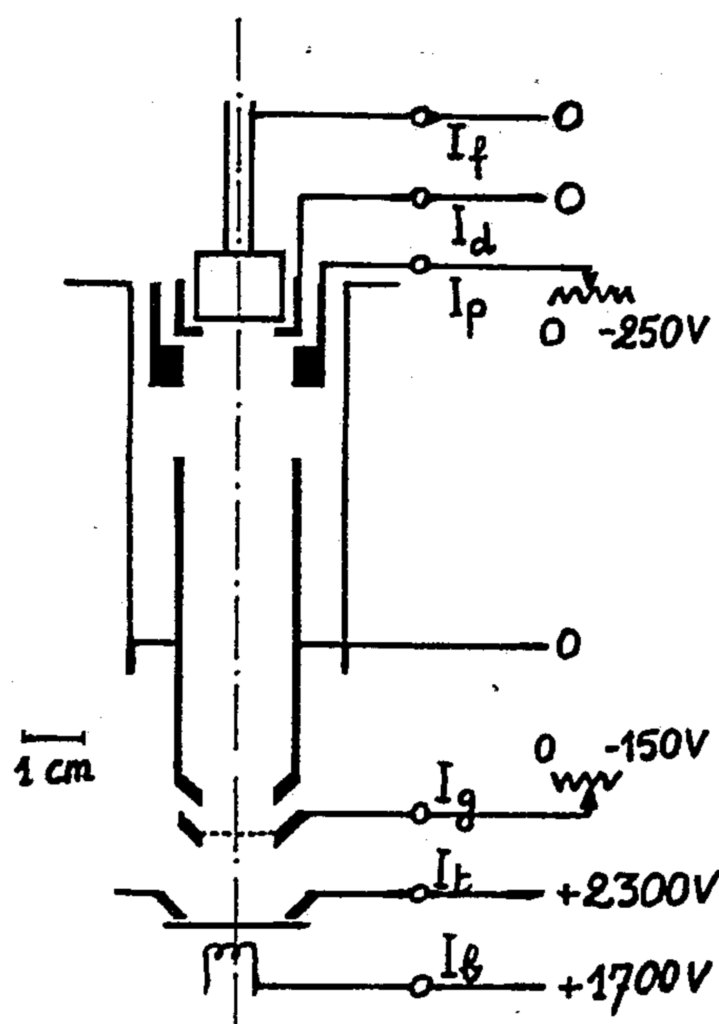


Fig. 1.

résiduel dans le faisceau et ont ainsi amélioré notablement la focalisation. Anderson et Ehlers (2) ont étudié l'influence des électrons secondaires sur le temps de neutralisation du faisceau ionique. Nous avons ici déterminé l'influence des électrons secondaires sur l'extraction et la focalisation d'un faisceau d'ions Li^+ obtenus par effet thermionique et fonctionnant en régime continu.

Dispositif expérimental. — Les ions Li^+ sont obtenus en chauffant à 1 200° C environ, par bombardement électronique, l'aluminosilicate alcalin Li_2O, Al_2O_3, $2SiO_2$ déposé sur une plaque de tantale. L'émission ionique de ce sel a été étudiée par Couchet (3). Le canon ionique est du type Pierce simplifié. La grille d'extraction peut être polarisée négativement de 0 à 150 V par rapport à la masse (1). Les ions Li^+ utilisés ont

une énergie de 2 300 eV. Un système de collecteurs concentriques en inox (*fig.* 1) permet de mesurer le diamètre du faisceau. L'émission des électrons secondaires créés par l'impact du faisceau sur ces collecteurs est contrôlée par un anneau polarisé dont la tension négative peut varier de 0 à 250 V. Couchet [3] a mesuré le coefficient d'émission secondaire de l'acier inox (0,3 pour des ions Li^+ de 2 300 eV) et a montré que le spectre d'énergie des électrons secondaires émis était compris entre 0 et 30 V avec un maximum entre 0 et 5 V.

Résultats des mesures et discussion. — Nous avons caractérisé la focalisation du faisceau par le rapport $F = I_f/(I_f + I_d + I_p)$; la signification des différents courants mesurés est indiquée dans la figure 1. Quand l'anneau est polarisé, I_d et I_f sont des courants ioniques, les autres sont les sommes des courants ionique et électronique secondaire. Quand l'anneau n'est pas polarisé, tous les courants sont du deuxième type. Les courants dits corrigés (cor) représentent la composante ionique que nous avons séparée en utilisant le coefficient d'émission secondaire. La pression qui règne dans le tube de glissement est supérieure à 10^{-5} mm Hg, probablement de l'ordre de 10^{-4}.

Nous avons retrouvé la focalisation de Bernas et Sarrouy [1] qui conduit à la courbe « sans électrons secondaires » de la figure 2 *a*. Le point de la courbe qui correspond au potentiel de grille nul, représente les conditions usuelles de fonctionnement de la source.

La courbe « avec électrons secondaires » met en lumière l'effet de ces derniers sur la focalisation. On constate une amélioration de 20 à 40 % suivant le potentiel de la grille. Nous pensons que les électrons secondaires très lents (quelques électrons-volts au maximum) contribuent efficacement avec les électrons d'ionisation (très lents eux aussi) à la neutralisation globale du faisceau ionique. Les électrons secondaires plus énergiques remontent le faisceau et agissent principalement dans la région où leur vitesse s'annule sous l'effet répulsif du potentiel de grille. Cette région est inaccessible aux électrons plus lents, en particulier aux électrons d'ionisation.

D'autre part, la figure 2 *b* donne le rapport du courant corrigé d'ions focalisés avec émission secondaire (I_f cor) au courant focalisé sans émission secondaire (I_f), rapport mesuré durant les essais dont les autres résultats sont portés sur la figure 2 *a*.

Nous constatons parallèlement à l'amélioration de la focalisation, une importante augmentation de l'émission ionique, quand la grille laisse passer des électrons secondaires et leur permet de bombarder la substance émissive. On peut ainsi quadrupler l'émission initiale. Cet accroissement de l'émission peut avoir plusieurs causes : les électrons secondaires lents créés sur la surface émissive par l'impact des électrons secondaires issus des collecteurs, pourraient neutraliser en partie la charge d'espace ionique à l'extraction. Quoique le supplément de chauffage dû au bombardement

des électrons secondaires ne représente pas le centième de la puissance totale de chauffage, l'augmentation de la température superficielle de la couche émissive est très locale et doit avoir son importance. Enfin les

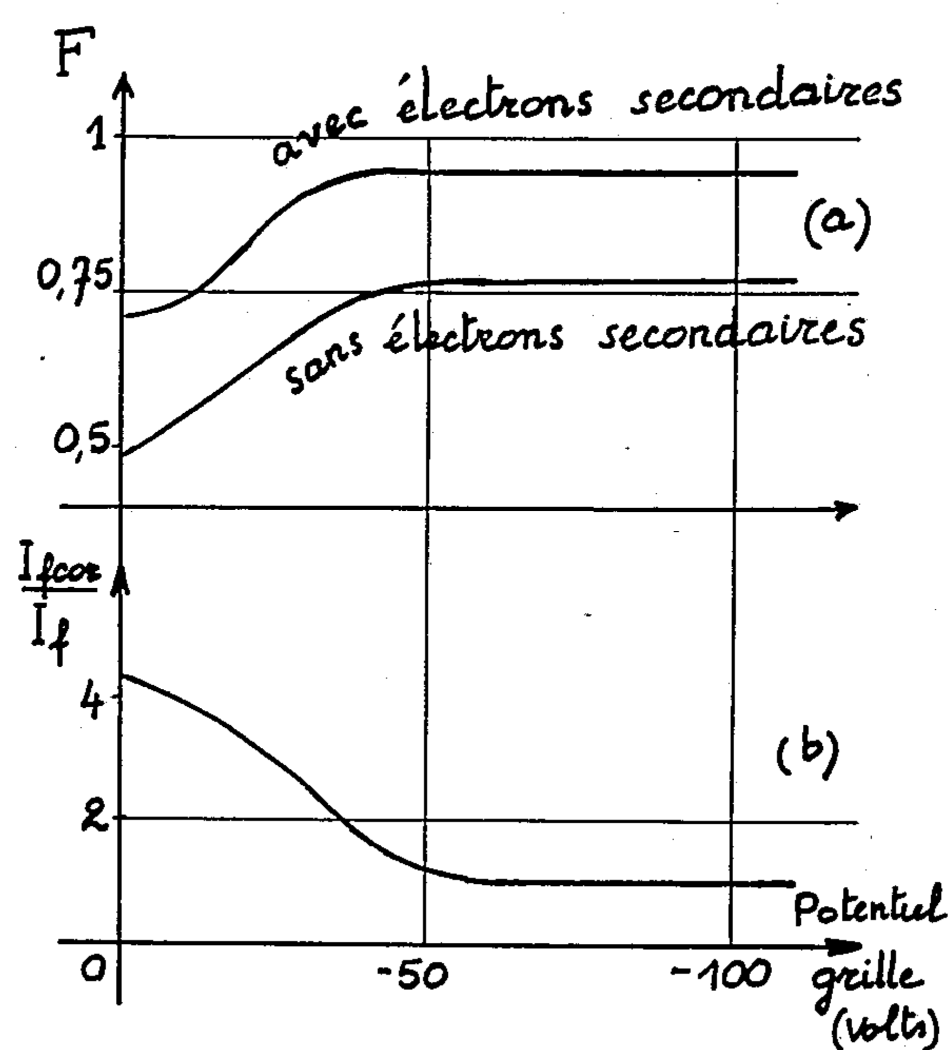


Fig. 2.

électrons secondaires ionisent aussi la vapeur de lithium émise par l'aluminosilicate en même temps que les ions et dont la densité est maximale au voisinage de la surface émissive.

(1) R. Bernas et J.-L. Sarrouy, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1092.
(2) C. E. Anderson et K. W. Ehlers, *Rev. Scient. Instr.*, 27, n° 10, octobre 1956, p. 809.
(3) G. Couchet, *Thèse*, Paris, juillet 1953.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne, B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Seine et Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires, Bruxelles.*)

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Effets dynamiques dans les diagrammes par réflexion des dépôts de cuivre sur cuivre contenant plusieurs mâcles.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Couderc**, **Jean Garigue**, **Lucien Lafourcade** et **Nguyen Quat Ti**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans une précédente Note [1], l'un de nous a mis en évidence deux espèces de mâcles dans les dépôts de cuivre obtenus par vaporisation thermique sur une face (111) d'un monocristal de cuivre. Ces dépôts observés sous l'azimut $\langle 110 \rangle$ donnent des réflexions supplémentaires qui sont dues à l'effet dynamique. Sur la figure 1 nous avons représenté les deux vecteurs de la maille plane observée pour chacun des trois réseaux réciproques : en traits pleins, ceux du monocristal-support, en traits pointillés

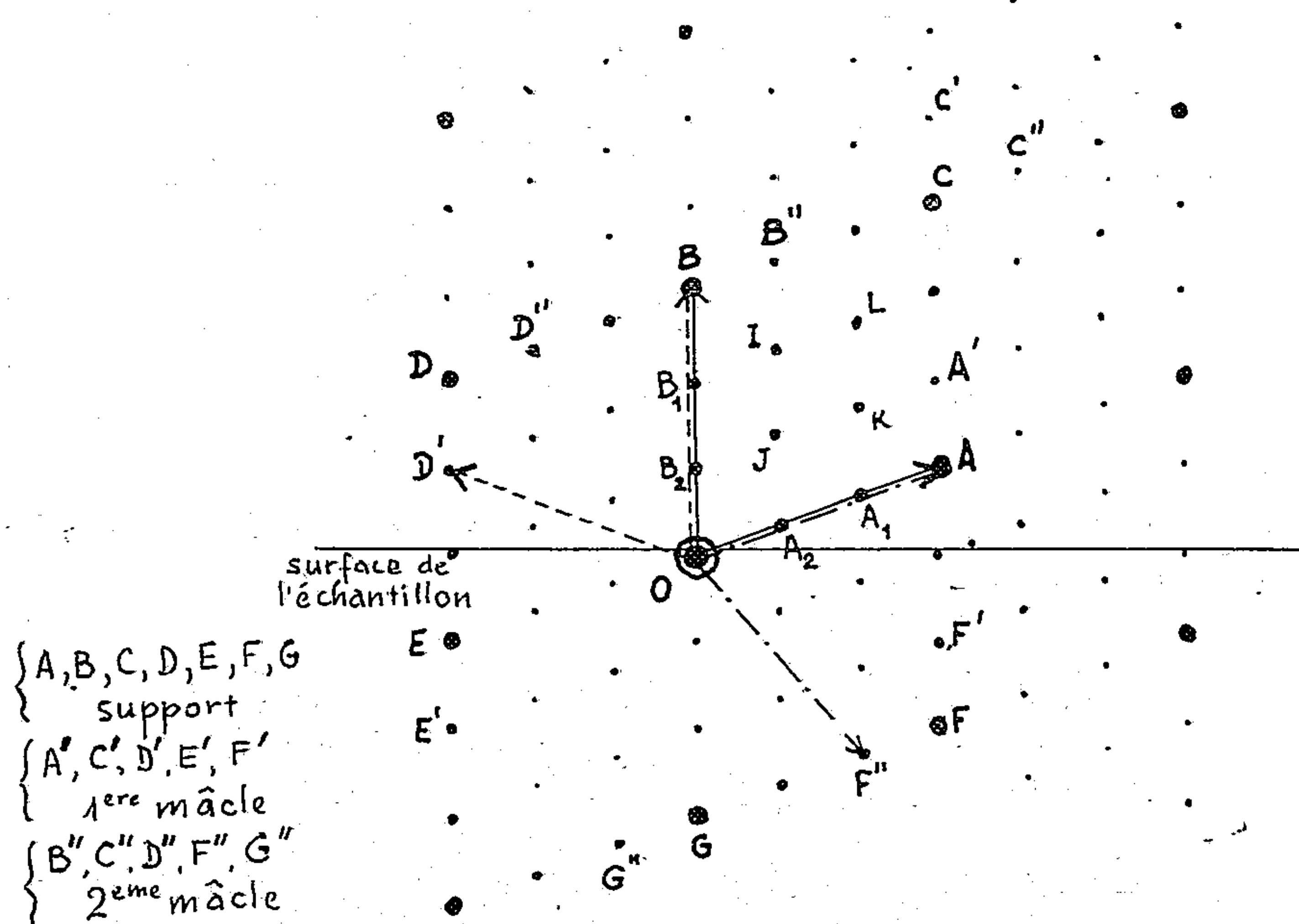


Fig. 1.

ceux de la première mâcle (par rapport à la surface du support) et en points-tirets ceux de la deuxième mâcle. Rappelons que $\overrightarrow{OD'}$ est symétrique de $\overrightarrow{OA}$ par rapport à OB et que $\overrightarrow{OF''}$ est symétrique de $\overrightarrow{OB}$ par rapport à OA. Les vecteurs ainsi tracés sont dirigés suivant les directions $\langle 111 \rangle$ des trois réseaux.

Les faisceaux primaires diffractés jouant le rôle de faisceau incident, les points correspondants à des réflexions intenses seront pris comme nouvelles origines des réseaux réciproques du monocristal ou des mâcles.

En combinant deux à deux les vecteurs des trois réseaux, nous obtiendrons les réflexions supplémentaires.

1° Combinaison d'un vecteur du réseau du monocristal-support avec un vecteur du réseau de la première mâcle.

Les points supplémentaires (petits triangles sur la figure 2) existant sur les lignes parallèles à OB s'expliquent par des combinaisons de vecteurs

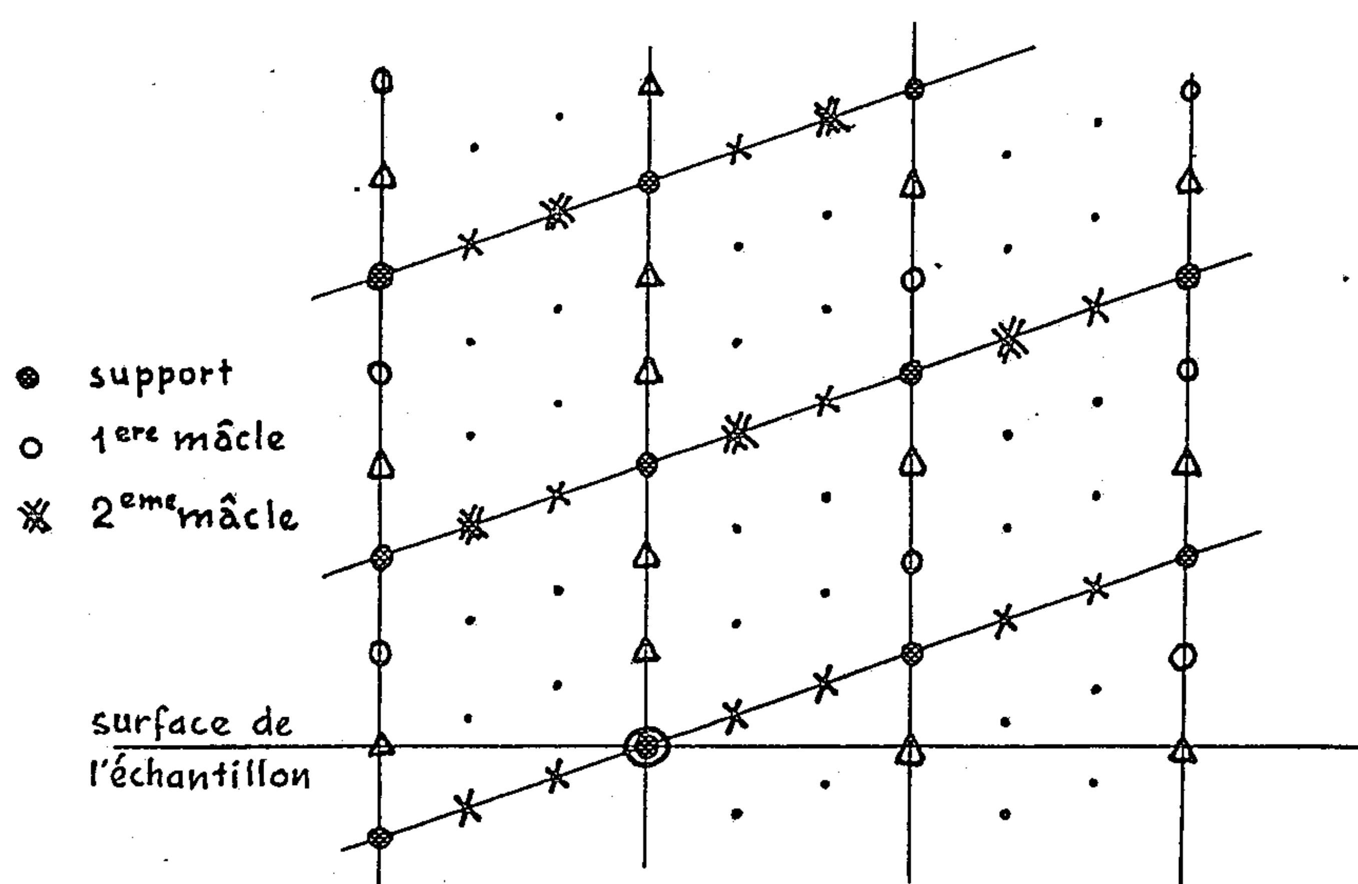


Fig. 2.

du type

$$\overrightarrow{OB_1} = \overrightarrow{OA} + \overrightarrow{OD'}, \qquad \overrightarrow{OB_2} = \overrightarrow{OD} + \overrightarrow{OF'}.$$

Aussi ces points sont-ils observés lorsque la première mâcle seule est visible sur les diagrammes (*fig.* 3).

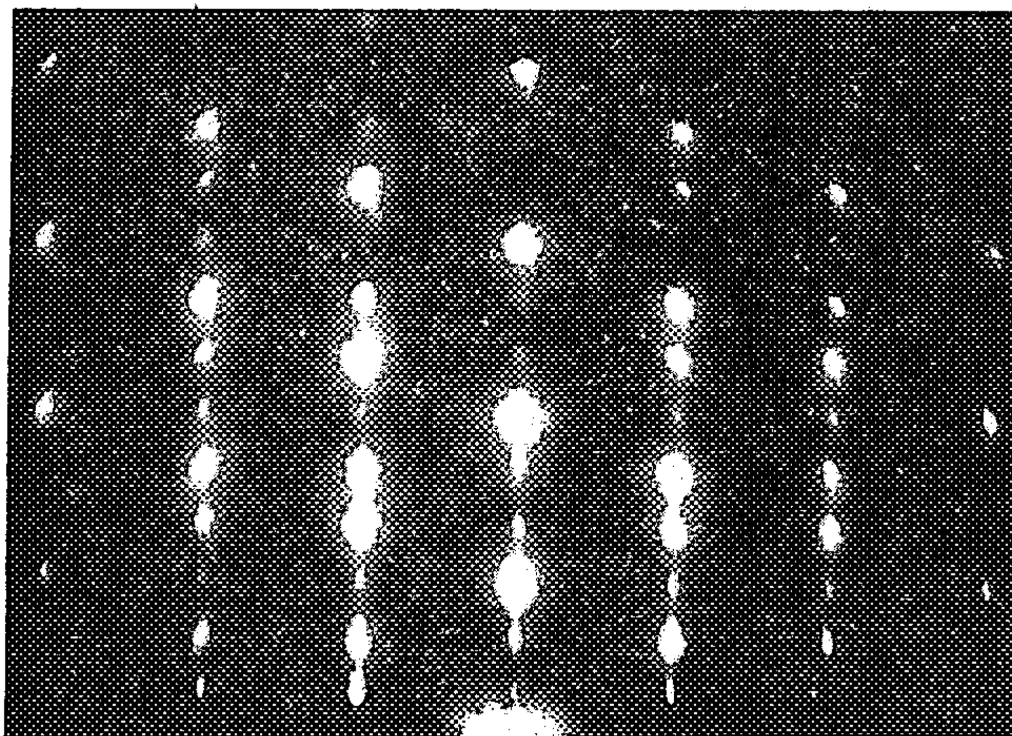


Fig. 3.

2° Combinaison d'un vecteur du réseau du monocristal-support avec un vecteur du réseau de la deuxième mâcle.

Les points supplémentaires (marqués d'une croix sur la figure 2) apparaissant sur les lignes parallèles à OA, s'expliquent par des combinaisons de vecteur du type

$$\overrightarrow{OA_1} = \overrightarrow{OB} + \overrightarrow{OF''}, \qquad \overrightarrow{OA_2} = \overrightarrow{OF} + \overrightarrow{OD''}.$$

3° Combinaison d'un vecteur du réseau de la première mâcle avec un vecteur du réseau de la deuxième mâcle.

Les points situés à l'intérieur des losanges s'expliquent à leur tour par des combinaisons de vecteurs telles que

$$\overrightarrow{OI} = \overrightarrow{OE'} + \overrightarrow{OC''}, \qquad \overrightarrow{OL} = 2\left(\overrightarrow{OF'} + \overrightarrow{OD''}\right),$$
$$\overrightarrow{OJ} = \overrightarrow{OF'} + \overrightarrow{OD''}, \qquad \overrightarrow{OK} = \overrightarrow{OC'} + \overrightarrow{OG''}.$$

Toutes les réflexions supplémentaires visibles sur le diagramme de la figure 4 s'expliquent par ces effets dynamiques.

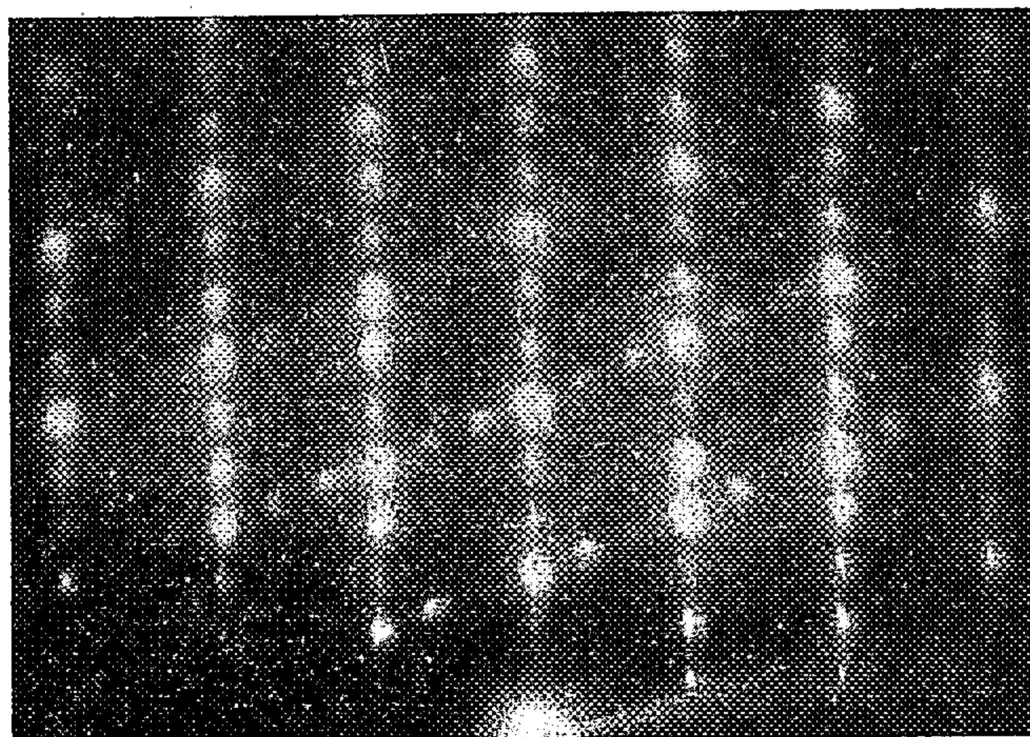


Fig. 4.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) Nguyen Quat Ti, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2301.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Données nouvelles sur la dispersion anormale du platocyanure de magnésium.* Note de M. **Claude Moncuit**, transmise par M. Auguste Rousset.

Les constantes optiques du cristal, dans la zone de réflexion sélective, ont été déterminées à l'aide de mesures de facteur de réflexion et on a calculé la force d'oscillateur correspondante.

Le platocyanure de magnésium $Pt(CN)_4Mg$, $7\,OH_2$ cristallise dans le système quadratique. Il est uniaxe positif et les plans des ions complexes $Pt(CN)_4^{=}$ sont normaux à l'axe optique (1). Ce composé possède un dichroïsme remarquable. Il présente, en effet, dans le visible, pour les vibrations parallèles à l'axe optique, une forte bande d'absorption accompagnée de réflexion sélective élevée. Ceci rend difficiles les mesures d'absorption et de dispersion de l'indice de réfraction par les méthodes expérimentales habituelles. Les résultats obtenus par S. Yamada (2), au moyen d'une technique microscopique applicable à des monocristaux, indiquent une valeur du coefficient d'absorption, du même ordre de grandeur, aussi bien dans le cas d'une vibration perpendiculaire que dans le cas d'une vibration parallèle à l'axe optique; ce qui est surprenant. Nous avons donc entrepris la détermination des indices de réfraction n et d'extinction k dans la région d'absorption, à l'aide de mesures du facteur de réflexion R.

Soit $N = n - jk$, l'indice complexe du cristal. Au contact d'un milieu d'indice n', et sous incidence normale

$$R = \frac{(n-n')^2 + k^2}{(n+n')^2 + k^2}.$$

Une mesure de R_1, facteur de réflexion du cristal au contact de l'air ($n' = 1$), et de R_2, facteur de réflexion au contact d'un milieu d'indice n' suffit donc en principe pour déterminer n et k. On a alors

$$n = \frac{\frac{1}{2}(n'^2 - 1)}{n'\frac{1+R_2}{1-R_2} - \frac{1+R_1}{1-R_1}}, \qquad k^2 = 2n\frac{1+R_1}{1-R_1} - (n^2+1).$$

Ces mesures ont été effectuées par photométrie photographique en prenant comme étalon un miroir d'aluminium. Pour déterminer R_2, on a utilisé le baume du Canada d'indice $n' = 1{,}53$ qui sert à fixer la face cristalline réfléchissante contre un petit prisme de quartz d'indice $n = 1{,}54 \simeq n'$ pour la vibration incidente. L'angle de ce prisme et la disposition du montage ont été étudiés de manière à pouvoir éliminer les rayons qui se réfléchissent sur la face antérieure du prisme, et d'autre part à recueillir

exclusivement les rayons qui ont subi une seule réflexion sur le cristal. Par suite

$$R_2 = \frac{I_{\text{Refl}}}{I_{\text{Inc}}} \frac{1}{(1 - R_0)^2} \qquad (R_0, \text{ facteur de réflexion du quartz}).$$

L'échantillon utilisé était un monocristal obtenu par évaporation lente d'une solution du composé. On a choisi comme surface réfléchissante une face (100) très soigneusement polie.

Les mesures ont été réalisées d'une part lorsque la vibration incidente est perpendiculaire aux plans des ions $Pt(CN)_4^{=}$, d'autre part lorsqu'elle est parallèle à ces plans.

Vibration perpendiculaire aux plans des ions $Pt(CN)_4^{=}$. — Les valeurs suivantes résument les résultats obtenus :

λ (Å)...	4 600.	4 900.	5 200.	5 400.	5 500.	5 550.	5 600.	5 650.	5 700.	5 800.
$\frac{1}{\lambda} = \nu'$ (cm⁻¹).	21 740	20 410	19 230	18 520	18 180	18 020	17 860	17 700	17 540	17 240
R_1..........	0,375	0,705	0,735	0,645	0,510	0,450	0,390	0,340	0,290	0,210
R_2..........	0,490	0,700	0,695	0,575	0,405	0,320	0,250	0,195	0,155	0,095
n..........	0,295	0,230	0,360	0,650	1,26	2,06	2,48	2,79	2,44	2,09
k..........	0,460	1,28	1,95	2,15	2,28	2,38	2,04	1,63	1,41	1,01
n^2-k^2......	−0,125	−1,57	−3,55	−4,19	−3,60	−1,40	1,98	4,82	3,95	3,16
$2nk$.........	0,276	0,590	1,41	2,77	5,77	9,80	10,1	8,90	6,86	4,25

Ces résultats peuvent être interprétés dans le cadre de la théorie de Drude. Comme les autres bandes d'absorption sont assez éloignées de la bande d'absorption de fréquence propre ν_0 étudiée ici pour qu'on puisse supposer constante la contribution à l'indice de ces autres bandes, incluse dans le terme n_∞, on admettra les relations

$$n^2 - k^2 = n_\infty^2 + \frac{n_0 e^2}{\pi m c^2} f \frac{\nu_0'^2 - \nu'^2}{(\nu_0'^2 - \nu'^2)^2 + \gamma'^2 \nu'^2},$$

$$2nk = \frac{n_0 e^2}{\pi m c^2} f \frac{\gamma' \nu'}{(\nu_0'^2 - \nu'^2)^2 + \gamma'^2 \nu'^2},$$

où n_0 désigne le nombre d'ions par centimètre cube; e et m, respectivement la charge et la masse de l'électron; c, la vitesse de la lumière; γ', la largeur à mi-hauteur (exprimée en nombre d'ondes) et ν', le nombre d'ondes propre de la bande d'absorption. Enfin, f est la force d'oscillateur de la transition considérée.

Ces expressions permettent de calculer f puisque, en affectant de l'indice M l'ordonnée maximale des courbes $n^2 - k^2 (\nu')$ et $2nk(\nu')$ et de l'indice m l'ordonnée minimale de la courbe $n^2 - k^2 (\nu')$, on trouve

$$f = \{ (n^2 - k^2)_M - (n^2 - k^2)_m \} \gamma' \nu_0' \frac{\pi m c^2}{n_0 e^2} = (2nk)_M \gamma' \nu_0' \frac{\pi m c^2}{n_0 e^2}, \qquad \text{soit} \quad f = A \frac{\pi m c^2}{n_0 e^2}.$$

De la courbe $n^2 - k^2(\nu')$, on déduit $A = 1,47 . 10^8$; tandis qu'en faisant appel à la courbe $2nk(\nu')$ il vient $A = 1,59 . 10^8$. Les valeurs obtenues par l'une ou l'autre voie sont donc assez concordantes, en tout cas l'écart est

largement compris dans l'erreur expérimentale. Cependant, il est préférable, *a priori*, de retenir les résultats fournis par l'évaluation de $(2nk)_M$, ce qui ne fait intervenir qu'un point expérimental, au lieu de deux. Soit

$$(2nk)_M = 10,1; \qquad \gamma' = 880 \text{ cm}^{-1}; \qquad \nu'_0 = 17\,880 \text{ cm}^{-1}.$$

Avec ces données, et en prenant : $e = 4,8.10^{-10}$ u.é.s. C. G. S., $m = 0,91.10^{-27}$ g, $c = 3.10^{10}$ cm.s^{-1}. Sachant, d'autre part que les dimensions de la maille (1) sont $a = b = 14,6$ Å, $c = 6,26$ Å, et que celle-ci renferme 4 molécules, on calcule $n_0 = 3,00.10^{21}$. D'où

$$f \simeq 0,6.$$

Les valeurs de f calculées pour d'autres points expérimentaux, tout au moins si l'on excepte ceux qui appartiennent au pied de la courbe $(2nk < 1,5)$, confirment ce résultat.

Le calcul d'erreur montre que $\Delta f/f \simeq 2\,[\Delta(2nk)/(2nk)] \simeq 50\,\%$, si on évalue les erreurs commises sur les déterminations de R_1 et de R_2 à 2 % chacune.

Vibration parallèle aux plans des ions $Pt(CN)_4^{=}$. — De 4 200 à 5 800 Å, R_1 reste constant ($\simeq 0,05$) tandis que R_2 est trop faible pour pouvoir être mesuré. On se trouve pour cette vibration dans une région de transparence où $k^2 \ll n^2$ et $n \simeq n'$; d'où

$$R_1 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}; \qquad R_2 \simeq 0.$$

On en déduit

$$n = \frac{1+\sqrt{R_1}}{1-\sqrt{R_1}}, \qquad k \simeq 0.$$

Nos résultats montrent que dans cette région :

$$R_1 = 0,047, \qquad n = 1,545.$$

En évaluant à 2 %, l'erreur relative commise sur R_1, $\Delta n/n \simeq 5.10^{-3}$. Donc $n = 1,55 \pm 0,01$.

L'origine de la transition étudiée sera discutée dans un Mémoire ultérieur.

(1) R. M. Bozorth et L. Pauling, *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 537.
(2) S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 24, nº 3, 1951, p. 125.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

SPECTROSCOPIE. — *Étude spectrale infrarouge de la Δ_2-thiazoline et de quelques dérivés alcoylés*. Note de MM. **Jean Roggero** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons préparé une série homologue de Δ_2-thiazolines suivant la méthode de Wenker (1). Il s'agit, outre la Δ_2-thiazoline, de ses dérivés méthyl, éthyl, isopropyl et *t*-butyl en position 2.

La méthode employée consiste en l'action du pentasulfure de phosphore sur les dérivés N-acylés de l'éthanolamine. Le rendement varie de 16 % dans le cas de la thiazoline à 40 % pour le dérivé *t*-butyl-2. La méthode semble générale et nous a également permis la synthèse des pentyl-2 et undécyl-2 thiazolines dont nous n'avons pas encore entrepris l'étude (2).

Les caractéristiques physiques de ces composés ont fait l'objet d'une précédente publication (3). Notons toutefois que nous ne disposions pas à l'époque d'un échantillon pur de thiazoline. L'indice de celle-ci à 25° pour la raie D, mesuré depuis sur un échantillon propre est de 1,5479. Une étude de réfraction moléculaire dans cette série est actuellement en cours.

Une étude de spectrométrie infrarouge sur certaines thiazolines a déjà été présentée par Otting et Drawert (4). Les raies annoncées sont les suivantes (outre les différentes raies des liaisons CH) :

a. 6,1-6,45 μ (1550-1640 cm^{-1}) très intense et correspondant à la liaison C=N (région I);

b. 8,0-8,4 μ (1190-1250 cm^{-1}) faible ou moyenne, que nous trouvons toujours entre 1193 et 1198 cm^{-1} (région II);

c. 9,8-10,5 μ (950-1020 cm^{-1}) très intense (région V).

Les spectres présentent également des raies assez constantes dans d'autres régions :

8,6-8,8 μ (1130-1160 cm^{-1}) (région III);

9,0-9,7 μ (1030-1110 cm^{-1}) (région IV);

10,8-11,5 μ (870-925 cm^{-1}) (région VI);

14,7-15,6 μ (630-680 cm^{-1}) (région VII) correspondant aux vibrations C—S.

Le tableau suivant indique les principales raies spectrales infrarouges de cette série de composés :

	Thiazoline.	Me-2.	Et-2.	i-Pr-2.	*t*-Bu-2.
I	1 562 ti	–	–	–	–
	1 600 ti	1 620 ti	1 620 ti	1 620 ti	1 618 i
	1 653 m	1 635 ti	1 637 ti	–	1 650 ti
II	1 195 m	1 193 i	1 193 i	1 198 i	1 193 é
III	1 145 m	1 149 ti	1 153 i	1 161 m (*)	1 135 ti
IV	1 049 m	1 055 i	–	1 039 i	1 046 i
	1 093 f	–	1 100 i	1 112 m	–

	Thiazoline.	Me-2.	Et-2.	i-Pr-2.	t-Bu-2.
V...........	965 ti	953 ti	978 ti	988 ti	985 ti
VI.........	875 m	–	–	873 m	911 i
	922 f	901 ti	919 ti	924 i	925 m
VII..........	641 i	650 m	653 f	649 tf	649 tf
	–	– (*)	680 f	670 f	–

ti, très intense; f, faible; i, intense; tf, très faible; m, moyen; é, épaulement.
(*) Cette raie coïncide avec une vibration du groupement isopropyl.

Nous noterons de plus :

a. que les raies correspondant aux groupements isopropyl et *t*-butyl sont nettes;

b. que la thiazoline, contrairement à ses dérivés alcoylés, présente une forte bande d'absorption entre 12 et 13 μ (770 à 835 cm^{-1});

c. que la vibration du soufre (région VII) devient de moins en moins intense lorsque la masse du substituant augmente. Dans le cas de la *t*-butyl-2 cette raie est à peine visible.

Conclusion. — Les spectres de la méthyl-2 et de l'éthyl-2 thiazoline sont identiques à ceux indiqués par Otting et Drawert. En les comparant aux trois autres, non encore décrits à notre connaissance, nous pensons pouvoir affirmer que les alcoyl-2 thiazolines présentent sept raies caractéristiques assez constantes. Notons cependant que d'après les spectres d'Otting, certaines de ces raies ne sont plus présentes sur d'autres composés thiazoliniques portant en position-2 des substituants non alcoylés.

Les spectres des dérivés alcoylés ont été enregistrés par la Société Kodak-Pathé; celui de la thiazoline par M. Chouteau sur spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 21. Épaisseur : 0,025 mm.

(1) WENKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1079.
(2) NUNZIATI, *Diplôme Études supérieures*, Marseille, 1958.
(3) J. METZGER, J. ROGGERO et R. NUNZIATI, *Bull. Soc. chim.*, 1958, p. 1081.
(4) OTTING et DRAWERT, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 1469.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres de vibration et structure des cristaux de sulfocyanure de potassium.* Note de M. **André Tramer**, transmise par M. Auguste Rousset.

Les spectres de vibration s'interprètent bien par la structure établie par les rayons X. On a obtenu la fréquence ν_2 de l'ion SCN^- et mis en évidence les variations de la fréquence ν_3 en absorption lorsque les vibrations cessent d'être transversales.

Les cristaux de KSCN sont orthorhombiques. D'après Klug [1], la maille élémentaire, de symétrie D_{2h}^{11}, contient 4 mol. Tous les ions K^+ se trouvent sur un axe de symétrie binaire, les ions linéaires SCN^- sont normaux à l'axe cristallographique *b* (bissectrice aiguë des axes optiques) et situés dans des plans de symétrie; les ions d'un même plan sont parallèles ou antiparallèles entre eux, les ions de deux plans sont presque perpendiculaires les uns aux autres. Remarquons que, d'après cette structure, les propriétés optiques du cristal sont voisines de celles d'un uniaxe, alors que les trois indices principaux sont très différents.

La connaissance de la structure permet de dénombrer les fréquences actives en diffusion et en absorption :

Type.	Fréquences.	Raman.	Infrarouge.
A_{1g}	$3T + R' + \nu_1 + \nu_{2a} + \nu_3$	XX, YY, ZZ	*ia*
A_{1u}	$2T + R'' + \nu_{2b}$	*ia*	*ia*
B_{1g}	$3T + R'' + \nu_{2b}$	XY	*ia*
B_{1u}	$3T + R' + \nu_1 + \nu_{2a} + \nu_3$	*ia*	p_Z
B_{2g}	$3T + R'' + \nu_{2b}$	YZ	*ia*
B_{2u}	$3T + R' + \nu_1 + \nu_{2a} + \nu_3$	*ia*	p_X
B_{3g}	$3T + R' + \nu_1 + \nu_{2a} + \nu_3$	XZ	*ia*
B_{3u}	$T + R'' + \nu_{2b}$	–	p_Y

où T désigne des translations, R′ et R″ des librations dans le plan et perpendiculaires au plan de symétrie, ν_1, ν_2, ν_3 les fréquences internes de SCN^- avec les notations de Kohlrausch [2]. Dans le cristal, la vibration dégénérée ν_2 donne naissance aux deux vibrations : parallèle (ν_{2a}) et perpendiculaire (ν_{2b}) au plan de symétrie, $X \equiv a$, $Y \equiv b$, $Z \equiv c$.

Nous avons étudié les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge, entre 700-2 200 cm^{-1}, des monocristaux orientés (obtenus par évaporation des solutions aqueuses). Les résultats sont contenus dans le tableau I; en infrarouge ils sont pratiquement identiques à ceux de Jones [3].

Le tableau contient les attributions que nous proposons pour les fréquences observées.

Les fréquences internes ne sont pas visiblement dédoublées, le couplage des vibrations des ions SCN^- est donc faible. Leur polarisation en absorption et en diffusion est en accord avec les prévisions fondées sur la structure

cristalline. Les spectres infrarouges polarisés parallèlement à a et c (dans les plans des ions SCN) sont pratiquement identiques.

TABLEAU I.

Spectre Raman.

		Élément du tenseur.	Symétrie.	Type.
~ 40	tf?	?	?	–
65,5	F	XY	B_{1g} } R″	–
69	F	YZ	B_{2g} }	
93 } 96 }	m	XY, YZ	$B_{1g}+B_{3g}$	–
113	f	YZ?	B_{2g}?	–
122	F	XZ	B_{3g} R′?	–
126	m	YZ	B_{2g}	–
143	f	*ii* ou XZ	A_{1g} ou B_{3g}	–
475	tf	?	?	ν_2
748	m	$XX \approx YY \approx ZZ > XZ$	$A_{1g}+B_{3g}$	ν_1
~940 } ~970 }	tf	?	?	$2\nu_2$
2 050	TF	$XX \approx ZZ$, $XZ\,(YY \cong 0)$	$A_{1g}+B_{3g}$	ν_3

TABLEAU II.

Spectre infrarouge.

		Composante du moment.	Symétrie.	Type.
748	aF	p_x, p_z	$B_{1u}+B_{3u}$	ν_1
951	m	p_x, p_z	} $B_{1u}+B_{2u}$	$2\nu_2$
968	m	p_x, p_z	}	
1 935	m	p_y	B_{3u}	ν_3 −115
1 972	f	p_z	B_{1u}	ν_3 − 78
1 989	aF	p_y	B_{3u}	ν_3 − 61
2 001	aF	p_x, p_z	$B_{1u}+B_{2u}$	ν_3 − 50
2 024	f	p_x, p_z	$B_{1u}+B_{2u}$	ν_3 − 25
2 049	TF	p_x, p_z	$B_{1u}+B_{2u}$	ν_3
2 064	f	p_y	–	ν_3 longitudinal
2 072	f	p_x, p_z	$B_{1u}+B_{2u}$	ν_3 + 23
2 107	m	p_x, p_z	$B_{1u}+B_{2u}$	ν_3 + 57
2 114 } 2 121 }	aF	p_y	B_{3u}	ν_3 + 67
2 137	m	p_z	B_{1u}	ν_3 + 87
2 157	aF	p_y	B_{3u}	ν_3 +107
2 177	m	p_z	B_{1u}	ν_3 +127
2 194	m	p_x	B_{2u}	ν_3 +144

Dans le spectre infrarouge polarisé dans la direction b, on observe, en dehors des bandes de combinaison autour de la fréquence ν_3, une bande assez faible et très nette dont la fréquence est supérieure à ν_3 de $15\,\text{cm}^{-1}$. Dans les lames cristallines dont la surface est inclinée par rapport aux axes cristallins et où la direction du faisceau (de la vibration active en absorption)

forme avec la direction du moment électrique induit un angle de 20 à 40°, la bande devient beaucoup plus forte et sa fréquence s'approche de celle de la vibration transversale ν_3. Cet effet nous permet d'interpréter cette absorption comme due aux vibrations presque longitudinales. Un effet analogue a été déjà observé pour d'autres corps en réflexion ([4]) et en absorption infrarouge ([5]).

A partir de la polarisation des raies Raman ν_1 et ν_3, on peut déduire la forme du tenseur de polarisabilité dérivé : la polarisabilité perpendiculaire à l'axe de l'ion est très faible pour ν_3 et importante pour ν_1. Compte tenu de la forme de vibration, il faut admettre que les polarisabilités dérivées des liaisons C—S et C≡N, $\partial\alpha_\perp/\partial q$, ont des signes opposés. Ce résultat est en accord avec les mesures du facteur de dépolarisation dans les solutions aqueuses de l'ion SCN^- ([4]).

La raie ν_2 et sa première harmonique ont été observées pour la première fois dans le spectre de diffusion.

Les fréquences externes peuvent être évaluées directement à partir du spectre Raman et des fréquences de combinaison en infrarouge. Les règles de multiplication pour la symétrie D_{2h} montrent, compte tenu du dénombrement des fréquences ν_3, que les bandes du type B_{3u} résultent de la combinaison de ν_3 avec les vibrations a_{1u}, b_{1g}, b_{2g}, b_{3u}; de type B_{1u} et B_{2u}, avec celles de a_{1g}, b_{1u}, b_{2u}, b_{3g}.

Les fréquences ~ 65 et ~ 112 cm^{-1} auraient donc la symétrie b_{1g} ou b_{2g}, celles de 127 et 144 cm^{-1}, a_{1g} ou b_{3g} (en accord avec les spectres Raman). Aux fréquences ~ 24, ~ 53 et ~ 85 cm^{-1}, qui ne correspondent pas aux fréquences du spectre Raman, il faudrait attribuer la symétrie b_{1u} ou b_{2u}.

On peut admettre que les librations des ions SCN^- (très anisotropes et possédant un fort moment dipolaire) donnent naissance aux fréquences les plus actives en diffusion et absorption. Cela indiquerait que les fréquences des pivotements sont les groupes des raies vers 65 et 120 cm^{-1}. La symétrie du doublet 65,5 et 69 cm^{-1} est conforme à celle prévue pour les librations perpendiculaires au plan de symétrie; mais vers 120 cm^{-1}, on n'observe pas (à côté de la forte raie B_{3g}) une fréquence A_{1g} à laquelle on pourrait s'attendre.

(1) H. P. KLUG, *Z. Kristallogr.*, 85, 1933, p. 214.
(2) K. W. F. KOHLRAUSCH, *Ramanspektren*, Leipzig, 1943.
(3) L. H. JONES, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 1069; 28, 1958, p. 1234.
(4) C. HAAS, *Thèse*, Amsterdam, 1956.
(5) A. TRAMER, *Comptes rendus*, 249, 1959, (à paraître).

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption de l'acétone, de la méthyl-éthyl-cétone et de la diéthyl-cétone dans l'infrarouge lointain.* Note de M. **Karl Dieter Möller**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres d'absorption, entre 18 et 50 μ, de l'acétone, de la méthyl-éthyl-cétone et de la diéthyl-cétone, étudiées à l'état de vapeur, sous une faible pression, permettent l'attribution de bandes d'absorption à des oscillations déterminées du squelette carboné et la localisation de vibrations de torsion.

Nous avons mesuré, entre 18 et 50 μ, les spectres d'absorption de l'acétone, de la méthyl-éthyl-cétone et de la diéthyl-cétone, avec un spectrographe Perkin-Elmer, équipé avec un prisme de CsI et un spectrographe à réseau echelette précédemment décrit (1). Les composés ont été étudiés à l'état de vapeur et à basse pression (vapeur saturante), avec une cuve à réflexion multiple Perkin-Elmer de 1 m de parcours, et avec une cuve de 60 cm de parcours, toutes deux munies de fenêtres en polythène de 50 μ d'épaisseur. Les composés viennent de M. Melendez du laboratoire de Chimie organique à la Sorbonne.

Un grand nombre des cétones dans l'état liquide avaient été étudiées, d'une part par J. Lecomte (2), d'autre part par H. W. Thomson et P. Torkington (3) dans l'infrarouge, mais seulement jusqu'à 25 μ. Les spectres Raman correspondants sont donnés par K. W. F. Kohlrausch et Köppl (4) et L. Kahovec et K. W. F. Kohlrausch (5). Les fréquences observées, pour les trois composés, sont données dans le tableau suivant avec les attributions et les fréquences Raman.

	Acétone (cm⁻¹).		Méthyl-éthyl-cétone (cm⁻¹).		Diéthyl-cétone (cm⁻¹).	
Attribution.	Infrarouge.	Raman.	Infrarouge.	Raman.	Infrarouge.	Raman.
ν_5-squelette	525	528	–	–	–	–
ν_3-squelette	483	489	514	–	518	–
C. C. C. déform. éthyl.	–	–	465	–	447	–
ν_6-squelette	399	390	401	408	406	408
CH_3-Torsion	<200	–	251	258	311	342
			<200	–	<200	228

Acétone. — L'acétone a été beaucoup étudiée dans l'infrarouge. Les résultats principaux sont réunis par J. Lecomte (6).

On peut décomposer les 24 oscillations normales de l'acétone en six vibrations du squelette (CH_3 considéré comme ponctuel) $\nu_1, \ldots, \nu_6$, deux fois six vibrations internes du groupement CH_3, deux fois deux rotations planes et deux vibrations de torsion du groupement CH_3. Dans la région que nous avons étudiée, on peut attendre les vibrations de torsion et les trois oscillations du squelette ν_3, ν_5, ν_6, pour lesquelles on a trouvé, dans l'état liquide, les nombres d'ondes 490, 523 et 393 cm^{-1}.

En admettant la symétrie C_{2v} pour la molécule, on trouve que, des deux oscillations de torsion, une seulement du groupe B_2 est active dans l'infrarouge, et elle correspond à la rotation en sens inverse des deux groupements CH_3. Nous avons trouvé, vers 200 cm^{-1}, le début d'une absorption; mais nous pouvons seulement donner la limite supérieure de cette vibration à 200 cm^{-1}. Nous ne connaissons pas la fréquence Raman qui lui correspond.

Méthyl-éthyl-cétone. — Il existe peu de travaux sur la méthyl-éthyl-cétone dans l'infrarouge. Les spectres Raman sont donnés par K. W. F. Kohlrausch et Köppl (4) et A. S. Ganesan et S. Venkateswaran (7).

Nous considérons encore comme ponctuels dans le squelette les groupements CH_3 et C_2H_5. Les six vibrations internes, les deux rotations planes et la vibration de torsion d'un des groupements CH_3 de l'acétone sont remplacées par 15 vibrations internes du groupement C_2H_5, deux rotations planes et une vibration de torsion. Nous avons trouvé une absorption vers 514 cm^{-1}, que nous attribuons à la vibration du squelette ν_3, parce que, pour toutes les cétones, sauf pour l'acétone, la vibration ν_3 se place vers 510 cm^{-1} et ν_5 vers 590 cm^{-1} (2), (6).

L'absorption vers 401 cm^{-1} correspond à la raie de diffusion à 408 cm^{-1} et s'attribue à ν_6.

Pour interpréter l'absorption vers 465 cm^{-1}, nous nous référons à la discussion de N. Sheppard et D. M. Simpson (8), qui ont étudié la substitution de $—C_2H_5$ dans une chaîne carbonée. Dans ce cas on a trouvé seulement au-dessous de 500 cm^{-1}, la vibration de déformation de la chaîne carbonée de $C—CH_2—CH_3$, toutes les autres vibrations sont au-dessus de 700 cm^{-1}. Suivant ces résultats, l'absorption vers 465 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation du groupement éthyle. Nous avons obtenu une confirmation de cette attribution, parce que nous avons trouvé, dans la même région, une absorption dans le spectre de la diéthylcétone.

On attend deux vibrations de torsion, actives en absorption, puisque la symétrie C_{2v} n'existe plus. Nous avons trouvé l'une de ces vibrations de torsion vers 251 cm^{-1}, ce qui correspond à la raie de diffusion à 258 cm^{-1}. L'autre est située au-dessous de 200 cm^{-1} et nous n'avons pu l'observer.

Diéthyl-cétone. — Comme la méthyl-éthyl-cétone, la diéthyl-cétone a été peu étudiée dans l'infrarouge [spectres Raman donnés par K. W. R. Kohlrausch et Köppl (4) et A. S. Ganesan et S. Venkateswaran (7)].

La discussion du spectre d'absorption et des 42 oscillations normales est analogue à celle de la méthyl-éthyl-cétone. Les absorptions vers 518, 447 et 406 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations ν_3, à la vibration de déformation de la chaîne carbonée $C—CH_2CH_3$ et à ν_6.

Nous avons trouvé, vers 311 cm^{-1}, une bande d'absorption large, qui correspond à la raie de diffusion à 342 cm^{-1}. Nous pensons qu'elle représente l'une des deux vibrations de torsion, car nous pouvons supposer que la symétrie C_{2v} n'existe pas ici. Nous n'avons pas trouvé, dans la région que

nous avons étudiée, l'autre bande, qui correspondrait à la raie de diffusion à 228 cm^{-1} ou qui se placerait au-dessous de 200 cm^{-1}.

(1) V. Lorenzelli et K. D. Möller, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1980.
(2) J. Lecomte, *J. Phys. Rad.*, 6, 1945, p. 127.
(3) H. W. Thomson et P. Torkington, *J. Chem. Soc. London*, 1945, p. 640.
(4) K. W. F. Kohlrausch et Köppl, *Z. phys. Chem.*, B, 24, 1934, p. 370.
(5) L. Kahovec et K. W. F. Kohlrausch, *Z. phys. Chem.*, B, 46, 1940, p. 165.
(6) *Handbuch der Physik*, 26, 1958, p. 492, Spinger Verlag.
(7) A. S. Ganesan et S. Venkateswaran, *Ind. J. Phys.*, 4, 1929, p. 195.
(8) N. Sheppard et D. M. Simpson, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 7, 1953, p. 19.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Calculs des vibrations normales planes du p-dichlorobenzène non deutéré et deutéré.* Note (*) de M. **Shinnosuke Saëki**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a calculé les vibrations normales planes du *p*-dichlorobenzène, d'après la méthode de E. B. Wilson en utilisant le champ de force d'Urey et Bradley. Les nombres obtenus se montrent sensiblement en accord avec les résultats expérimentaux; mais les différences, entre les fréquences calculées et observées, indiquent qu'il faut corriger plus ou moins les constantes de force utilisées.

Nous avons calculé, pour la première fois, les vibrations planes du *p*-dichlorobenzène. Comme on peut supposer que la molécule possède une forme plane, ces vibrations sont complètement séparées des vibrations gauches. Les travaux analogues de Kohlrausch et ses collaborateurs [1], [2] reposaient sur des hypothèses simplificatries, qui ne pouvaient conduire qu'à des valeurs approchées.

Le *p*-dichlorobenzène possède une symétrie V_h, et par conséquent ses 21 vibrations normales dans le plan se divisent en six vibrations du type A_g (actives en effet Raman), cinq vibrations du type B_{3g} (actives en effet Raman), cinq vibrations du type B_{1u} (actives en infrarouge) et cinq vibrations du type B_{2u} (actives en infrarouge), ce qui conduit à trois matrices du cinquième ordre, et une matrice du sixième ordre. Pour construire les matrices de G et F, nous avons adopté la méthode de E. B. Wilson, en utilisant le champ de force d'Urey et Bradley. Alors, l'énergie potentielle V du benzène substitué, en général, est

$$\begin{aligned} 2V = {} & 2\sum K'_i r_i (\Delta r_i) + 2K'_C R_C \sum (\Delta R_i) + 2R_C^2 \sum H'_{i\alpha} \Delta\alpha_i \\ & + 2\sum r_i^2 H'_{i\beta} \Delta\beta_i + \sum K_i (\Delta r_i)^2 + K_C (\Delta R_i)^2 + \sum H_{i\alpha} R_C^2 (\Delta\alpha_i)^2 \\ & + \sum H_{i\beta} r_i^2 (\Delta\beta_i)^2 + 2\sum F'_i (q_{ii} \Delta q_{ii} + q_{ii-1} \Delta q_{ii-1}) + 2F'_N Q_C \sum \Delta Q_{ii-1} \\ & + \sum F_i (\Delta q_{ii}^2 + \Delta q_{ii-1}^2) + F_N \sum \Delta Q_{ii-1}^2, \end{aligned}$$

où r_i, α_i, q_{ij}, etc. sont les distances entre les atomes et les angles entre les liaisons, comme on le voit dans la figure, et Δr_i, $\Delta\alpha_i$, Δq_{ij}, etc. signifient les petites variations de ces distances et ces angles, et K_i, K_C, $K_{i\alpha}$, F_i, etc. représentent les constantes de force concernant les coordonnées internes correspondantes (*fig.*).

Constantes de force utilisées (10^5 dynes/cm) :

$K_{CC} = 5,46$,	$F_N = 0,37$,	$F_{CH} = -0,054$,
$K_{CH} = 4,56$,	$H_{H\alpha} = 0,41$,	$F_{CCl} = -0,055$,
$K_{CCl} = 1,80$,	$H_{Cl\alpha} = 0,39$,	$F_N = -0,037$.
$F_{CH} = 0,54$,	$H_{H\beta} = 0,51$,	
$F_{CCl} = 0,55$,	$H_{Cl\beta} = 0,16$,	

Parmi ces nombres, nous avons emprunté au benzène ceux qui concernent l'atome de C et l'atome de H, et aux dérivés chlorés des composés aliphatiques, ceux qui concernent l'atome de Cl. Cette utilisation, pour des molécules aromatiques de ces dernières constantes, introduit évidemment une incertitude.

Masses des atomes et les distances entre les atomes utilisées :

Masses (masse atomique physique).	Distances (Å).
$m_C = 12,004$,	$R_{C-C} = 1,39$,
$m_H = 1,008$,	r_{C-H} (et r_{C-D}) $= 1,08$,
$m_D = 2,015$,	$r_{C-Cl} = 1,68$.
$m_{Cl} = 34,980$.	

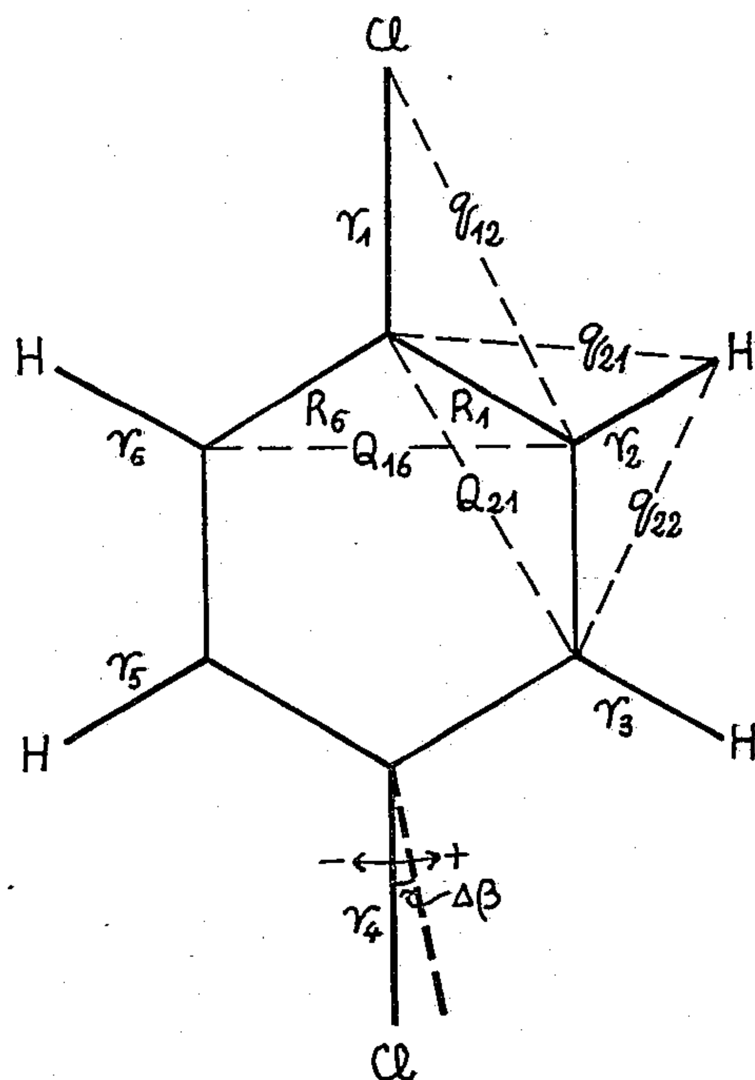
Tous les angles entre les liaisons ont été supposés de 120°.

La méthode de Frame nous a fourni les valeurs propres des matrices GF, c'est-à-dire les fréquences normales, et les matrices L, c'est-à-dire les modes de vibration normaux.

Type.	Non deutéré. $\tilde{\nu}_{obs.}$	$\tilde{\nu}_{calc.}$	Mode calculé.	Deutéré. $\tilde{\nu}_{obs.}$	$\tilde{\nu}_{calc.}$
A_{1g} (R)	3 075	3 078	Valence de C—H	–	–
	1 578	1 601	» du noyau	–	–
	1 110	1 235	Déformation de C—H	–	–
	1 075	1 034	Valence du noyau et valence de C—Cl	–	–
	750	715	Valence de C—Cl	–	–
	331	289	Déformation du noyau	–	–
B_{3g} (R)	3 150	3 109	Valence de C—H	–	–
	1 640	1 578	» du noyau	–	–
	1 088	1 363	Déformation de C—H	–	–
	630	558	» du noyau	–	–
	302	103	» de C—Cl	–	–
B_{1u} (IR)	3 094	3 084	Valence de C—H	2 290	2 268
	1 474	1 506	Déformation de C—H	1 404	1 371
	1 215	1 080	Valence du noyau et valence de C—Cl	1 090	1 001
	1 090	1 006	Valence de C—Cl et déformation du noyau	1 020	842
	483	474	Déformation du noyau	414	463
B_{2u} (IR)	3 035	3 077	Valence de C—H	2 283	2 255
	1 621	1 593	» du noyau	1 479	1 593
	1 414	1 411	Déformation de C—H	1 357	1 303
	1 013	1 151	» du noyau	819	871
	–	196	» de C—Cl	–	197

Certaines vibrations normales sont les mélanges indéterminés de plusieurs vibrations dans les coordonnées symétriques, de telle façon qu'il n'y a plus de composante prédominante; par exemple : pour les vibrations

de valence du noyau, de déformation de C—H, et de valence de C—Cl. Par conséquent, dans certains cas, les notations : vibration de valence du noyau, vibration de déformation de C—H, etc., perdent leur signification. Nous avons, toutefois, conservé les modes de vibration normaux avec la convention habituelle des notations, sans nous faire d'illusions sur leur signification exacte.



L'accord entre les fréquences observées et calculées n'est pas mauvais, malgré quelques écarts. Ils proviennent des valeurs plus ou moins exactes de constantes de force. Aussi avons-nous essayé de trouver quelques tendances systématiques dans ces erreurs, sans succès, sauf pour les fréquences de valence de C—H (fréquences calculées toujours plus grandes que les fréquences observées). Comme les constantes de force influent, sur les fréquences normales, d'une manière extrêmement compliquée, l'analyse de cette tendance est irréalisable, et ne conduirait probablement pas à trouver des corrections utiles pour les constantes de force. Peut-être y arriverait-on en appliquant la méthode des moindres carrés à ces erreurs, et en utilisant $\{\partial\nu_i/\partial K_j\}$ comme matrices de Jacobi.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) K. W. F. Kohlrausch et O. Paulsen, *Monath. Chem.*, 72, 1939, p. 268.

(2) E. Herz et J. Wagner, *Monath. Chem.*, 76, 1946, p. 93.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Conductivité ionique des diélectriques.*

Note (*) de Mme **Geneviève Godefroy**, présentée par M. Jean Wyart.

On montre qu'en utilisant la méthode du condensateur vibrant il est possible de mesurer la répartition des potentiels dans un échantillon de diélectrique placé sous une différence de potentiel donnée et d'en déduire la densité et la mobilité des ions mobiles assurant la conductivité ionique du diélectrique.

1. Introduction. — Lorsqu'un échantillon diélectrique parallélépipédique de grande constante diélectrique est placé entre deux électrodes planes et parallèles de potentiel différent, les surfaces équipotentielles sont planes et parallèles aux électrodes : le potentiel en un point M du diélectrique ne dépend que de la distance x du point à la cathode.

On a étudié expérimentalement ce potentiel $V(x)$. La résistance de l'échantillon étant voisine de $10^{14}\,\Omega$, on a dû faire un appareil de mesure réalisant les conditions suivantes : son impédance d'entrée doit être grande devant $10^{14}\,\Omega$; la sonde de mesure très fine ne doit pas toucher l'échantillon pour ne pas modifier la forme des équipotentielles.

2. Dispositif expérimental. — On a utilisé la méthode du condensateur vibrant [1] pour obtenir une capacité variable entre la sonde de mesure et l'échantillon.

La sonde de mesure réduite à un fil parallèle aux lignes équipotentielles de la surface de l'échantillon est reliée mécaniquement à un haut-parleur qui entretient ses vibrations à une fréquence de 70 p/s dans le plan équipotentiel passant par M. On réalise le montage de la figure 1. Si la différence de potentiel entre le fil vibrant et l'échantillon au point M n'est pas nulle,

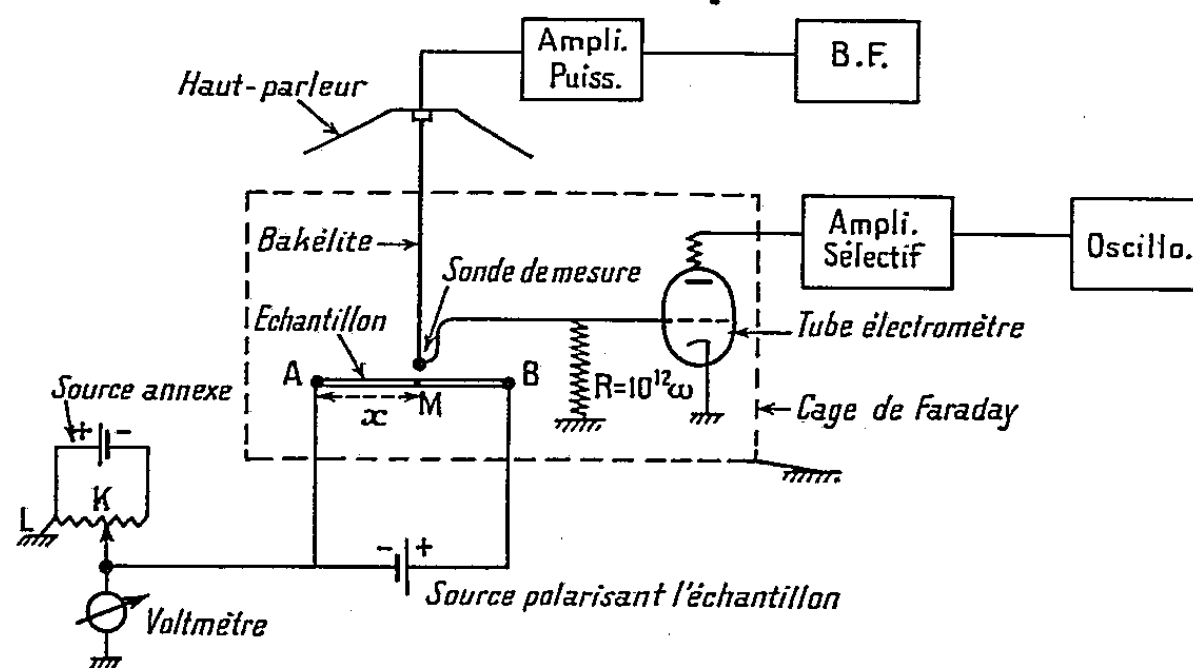


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

il se développe une variation alternative de la charge du fil qui engendre aux bornes de la très grande résistance R une différence de potentiel alternative transmise par une lampe électromètre à un amplificateur sélectif et décelée sur un oscilloscope. On peut annuler ce signal grâce à une

source annexe permettant de changer le potentiel de l'échantillon par rapport à la masse. On lit alors sur le voltmètre $V_K - V_L = V_A - V_M$.

L'échantillon, en céramique de titanate de baryum, est métallisé aux extrémités de façon à appliquer le champ électrique suivant la plus grande dimension et est placé sur une glissière graduée donnant la mesure de AM.

3. Résultats expérimentaux. — 1° *Courbes d'équilibre.* — L'échantillon est placé une semaine sous une différence de potentiel W. On obtient

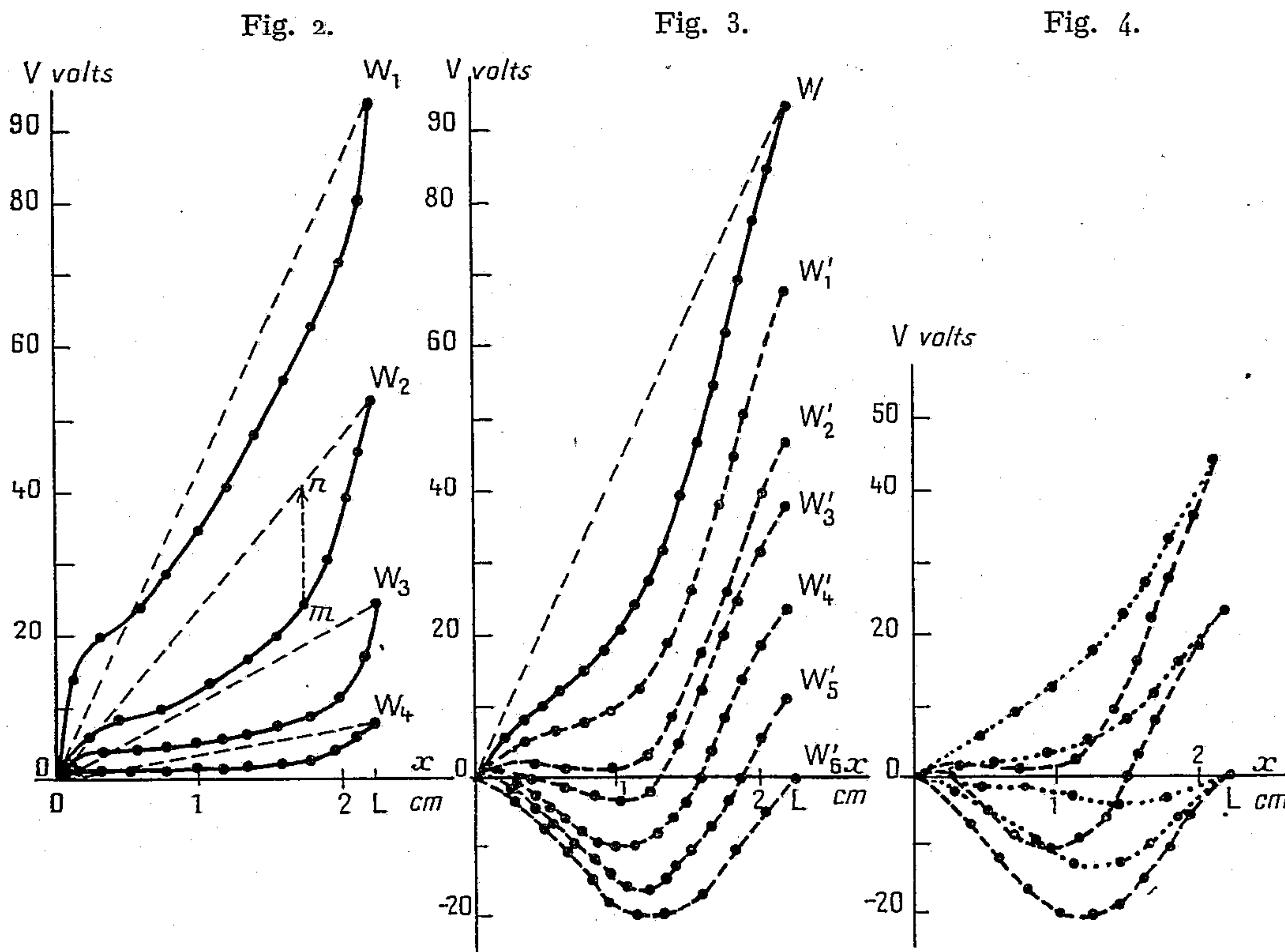


Fig. 2. — Courbes d'équilibre pour l'échantillon n° 1.
Fig. 3. — Courbes d'équilibre en traits pleins, courbes hors d'équilibre en tirets (pour l'échantillon n° 2).
Fig. 4. — Évolution des courbes hors d'équilibre en pointillé, courbes hors d'équilibre en tirets (pour l'échantillon n° 2).

les courbes en traits pleins (*fig.* 2 et 3). On observe une importante concavité positive $\overline{mn}$. Sur certains échantillons, on voit près de la cathode une région étroite présentant une petite concavité négative (*fig.* 2).

2° *Courbes hors d'équilibre.* — L'échantillon polarisé a été ramené rapidement à des potentiels W′ inférieurs à la tension de polarisation W et l'on a observé le réseau de courbes en tirets sur les figures 3 et 4. La concavité positive persiste sur toutes ces courbes. Lorsque $W' = 0$, il y a encore une importante chute de potentiel atteignant 15 V au milieu de l'échantillon.

3° *Évolution dans le temps des courbes hors d'équilibre.* — Les courbes précédentes ne sont pas stables et la concavité se résorbe peu à peu (courbes en pointillé sur la figure 4). Lorsque $W' = 0$, l'échantillon revient entièrement en tous ses points au même potentiel que les électrodes en plusieurs heures. En un point donné, $x = L/2$ par exemple, l'inverse du potentiel est une fonction linéaire du temps.

4. INTERPRÉTATION. — Dans l'expérience 1, on admet qu'il existe des ions mobiles positifs dans le diélectrique. Après polarisation pendant plusieurs jours, ces ions sont localisés près de la cathode et créent autour d'elle une région de charge d'espace (concavité négative). Tout le reste de l'échantillon se trouve alors chargé négativement de façon uniforme (allure parabolique de la concavité positive), l'ensemble de l'échantillon étant électriquement neutre. Moyennant ces hypothèses ([2]), on calcule la distance $\overline{mn}$ au point x entre la droite de répartition linéaire et la courbe

$$\overline{mn} = \frac{2\pi nqx(L - x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad \text{en u. e. s. C. G. S.},$$

où ε est la constante diélectrique; n, la densité des ions négatifs; q, la charge électronique; L, la longueur de l'échantillon.

Dans l'expérience 2, on admet que pendant la descente rapide du potentiel les charges positives n'ont pas le temps de diffuser dans tout l'échantillon qui reste ainsi chargé négativement et uniformément comme précédemment (même allure de courbes).

Dans l'expérience 3, on admet que les charges positives diffusent progressivement et viennent neutraliser les charges fixes. Leur densité semble donc diminuer. Le potentiel au point x suit alors la loi

$$\frac{(L - x)x}{2V} = \mu t + \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{4\pi nq},$$

où μ est la mobilité des ions mobiles.

On a mesuré de cette façon μ et n et trouvé μ de l'ordre de 10^{-5} cm/^{2}V.s, n de l'ordre de 10^{10} charges/cm^3. La conductibilité ionique $\sigma = \mu nq$ est alors de l'ordre de 10^{-14} cm/Ω, ce qui est tout à fait comparable à ce qu'on obtient par des mesures directes.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

([1]) M. BRIÈRE et J. WEILL, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 695.

([2]) L. GODEFROY, *Ann. Radioélectr.*, 12, n° 48, avril 1957, p. 152.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Résultats préliminaires sur une source de photons monochromatiques produits par annihilation en vol de positons.* Note (*) de MM. **Jacques Miller**, **Claude Schuhl**, **Gabriel Tamas** et **Christophe Tzara**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous décrivons une expérience de production de photons monochromatiques par annihilation en vol de positons relativistes obtenus à partir du faisceau d'électrons sortant d'un accélérateur linéaire. Les résultats préliminaires obtenus montrent que, conformément aux prévisions, ce processus permet l'obtention pratique d'une source de photons de spectre étroit et d'énergie variable.

Dans l'étude de l'interaction des photons avec les nucléons et les noyaux, il est intéressant de disposer de spectres de photons étroits, d'énergie variable. L'une de ces méthodes consiste à tirer parti des propriétés dynamiques de l'annihilation en vol des positons, ceux-ci étant produits à partir d'électrons de grande énergie issus d'un accélérateur [1].

Des électrons d'énergie maximale $E_- \gg mc^2$ frappent une cible d'un matériau lourd, d'épaisseur comparable au parcours des électrons. Ils y provoquent des cascades principalement par rayonnement de freinage et création de paires. Les électrons incidents sont ainsi convertis en photons et en paires e^+, e^-, celles-ci emportant une fraction non négligeable de l'énergie incidente. Les positons sortants ont un spectre d'énergie étalé jusqu'à $E_- - 2\,mc^2$ et une distribution angulaire très ouverte. Un analyseur magnétique de grande transmission isole un faisceau de positons d'énergie E_+ bien définie. Ces positons rencontrent une cible d'un matériau léger où ils subissent des interactions avec les noyaux, donnant lieu à une émission de rayonnement de freinage et, avec les électrons, donnant lieu principalement à l'annihilation en deux photons.

Dans le système du laboratoire le spectre des photons d'annihilation est symétrique par rapport à $1/2\,(E_+ + mc^2)$ et se concentre en deux pics situés approximativement à $1/2\,mc^2$ et à $k_0 = E_+ + 1/2\,mc^2$, ces deux pics ayant une largeur à mi-hauteur de $1/2\,mc^2$. Les photons de haute énergie sont émis vers l'avant, et la corrélation angle-énergie des photons permet, par réduction de l'angle solide d'observation des photons, de réduire à volonté la portion du spectre d'énergie. Le spectre continu de rayonnement de freinage, qui s'étend de 0 à $E_+ - mc^2$, devient, relativement au spectre d'annihilation, de plus en plus intense quand l'énergie augmente. Cependant, on peut en soustraire les effets en inversant le sens des champs dans l'analyseur, dans lequel cas les effets observés sont dus au rayonnement de freinage des électrons de même énergie qui, à l'approximation de Born, est identique à celui des positons.

Avant d'installer l'appareillage construit spécialement pour cet objectif, et pour vérifier nos prévisions [2], nous avons procédé à une expérience préliminaire avec le montage simplifié suivant : 1° à la sortie de l'accélé-

rateur linéaire (30 MeV, 80 μA d'intensité moyenne) une cible de platine de 3 mm d'épaisseur où sont produits les positons; 2° un analyseur constitué de deux secteurs magnétiques à simple focalisation, suivi par deux paires de quadrupôles; 3° une cible de lithium de 2 mm d'épaisseur, dans laquelle se produit l'annihilation des positons; 4° des aimants de balayage, disposés pour éviter que les positons traversant la cible de lithium, atteignent des matériaux vus par le détecteur; 5° un cristal d'iodure de sodium de 10 × 12 cm et un sélecteur d'amplitude à dix canaux servant de spectromètre à photons.

Dans les régions 2°, 3° et 4° les positons circulaient dans le vide.

La transmission de l'analyseur était 500 fois plus petite que celle prévue dans l'analyseur spécial. La dispersion d'énergie des positons était limitée par les conditions géométriques de l'appareillage à $\Delta E_+/E_+ = 2.10^{-3}$.

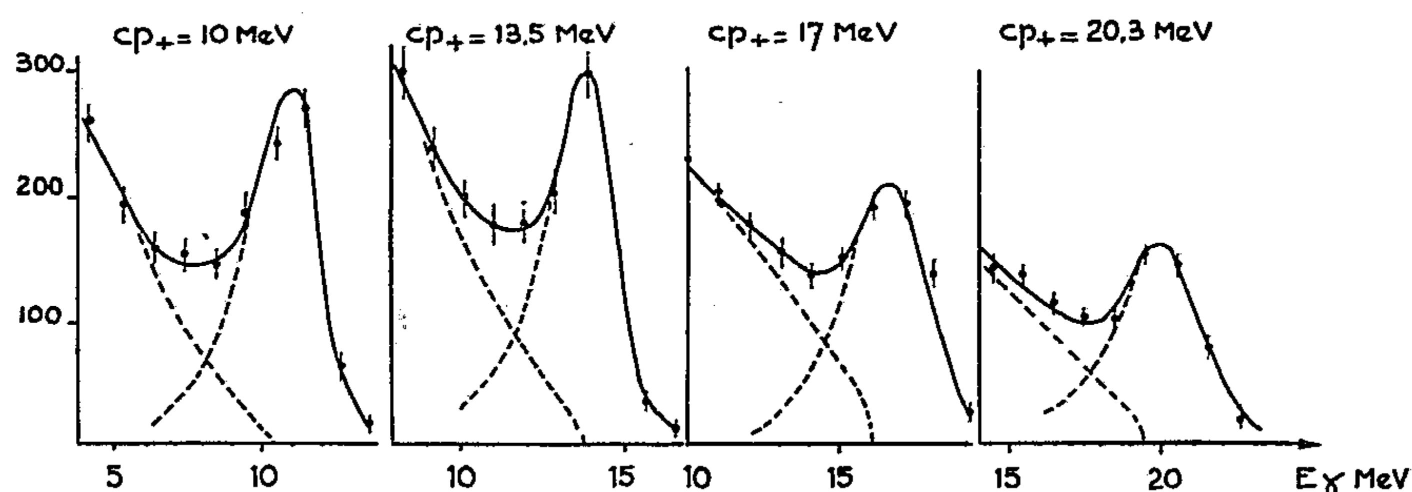


Fig. 1. — Spectre des photons d'annihilation pour diverses énergies de positons.

Le courant moyen des électrons de l'accélérateur était limité à 4 μA et l'angle solide de réception des photons dans le spectromètre réduit $4,5.10^{-4}$ srad, afin d'éviter les empilements dans le spectromètre à photons.

Dans ces conditions la largeur calculée du pic d'annihilation est de 0,4 MeV, et elle varie peu avec l'énergie E_+. Les champs étaient réglés pour $E_+ = 10$, 13,5, 17 et 20,3 MeV.

Les spectres correspondants de photons (*fig.* 1) comportent des pics situés, à la résolution près du spectromètre, aux énergies prévues : $k_0 \simeq E_+ + 1/2\, mc^2 = 10,25$, 13,75, 17,25 et 20,25 MeV.

On connaît la réponse spectrale des spectromètres à cristal ([3]). Comme elle est beaucoup plus large que le spectre d'annihilation prévu, on peut représenter le pic d'annihilation par la réponse spectrale pour l'énergie k_0. Le spectre résiduel représente le rayonnement de freinage.

Le rendement en photons d'annihilation, en fonction de l'énergie des positons dans les conditions expérimentales ci-dessus, est calculé à partir de la surface de ce pic et du rendement du cristal à l'énergie considérée (*fig.* 2). La nombre total d'annihilations peut être calculé à partir de la distribution angulaire ([2]).

Ces résultats confirment approximativement les calculs (²). En effet, prenant $E_- = 30$ MeV, un courant de 50 μA, une énergie de positons de $E_+ = 21$ MeV avec une dispersion $\Delta E_+/E_+ = 10^{-2}$, une transmission de l'analyseur égale à celle prévue dans l'analyseur spécial, et une cible

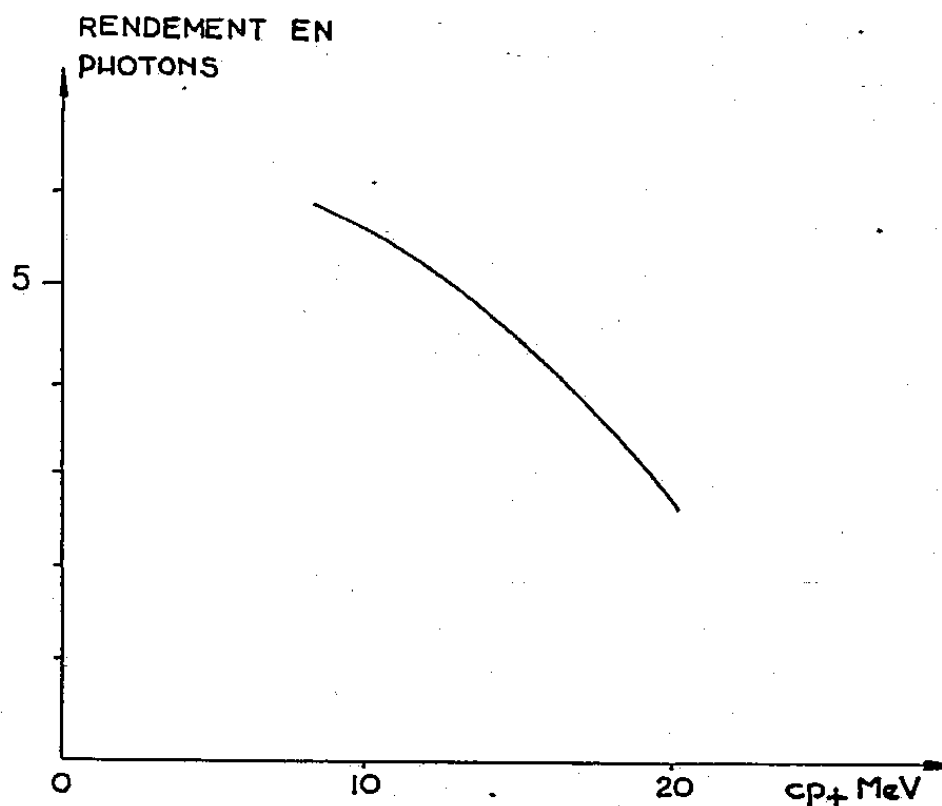


Fig. 2. — Rendement en photons d'annihilation pour un courant primaire d'électrons de 30 MeV et 4 μA, les autres conditions étant décrites dans le texte.

de lithium de 3 mm, il avait été calculé 3.10^6 annihilations par seconde. Extrapolant, à partir des conditions expérimentales actuelles à celles supposées ci-dessus, les résultats expérimentaux décrits ici, on obtiendrait 2.10^6 annihilations par seconde.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(¹) C. Tzara, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 56, et indépendamment E. G. Fuller, National Bureau of standards (Communication privée).

(²) C. Tzara, *Rapport C. E. A.* 814, 1958.

(³) H. W. Koch et J. M. Wyckoff, *N. B. S. Report* 5866. J. Malé, J. Miller, C. Schuhl et C. Tzara, *Rapport S.R.N.M.E.* 3, 1959.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur les caractéristiques de fonctionnement de chambres d'ionisation remplies d'hexane liquide.* Note (*) de MM. **Daniel Blanc**, **Gilbert Giron**, **Jacques Mathieu**, Mlle **Monique Ponsan** et M. **Théophile Pujol**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Sous irradiations de rayons α ou γ, nous avons mesuré, à la température du laboratoire, le courant qui traverse des chambres d'ionisation à électrodes planes parallèles, remplies d'hexane. La théorie de Jaffé s'applique lorsque le champ électrique est inférieur à 12 000 V/cm. Au-dessus, se produit, dans le détecteur, un effet d'amplification analogue à celui qui a lieu pour des remplissages gazeux.

Des chambres d'ionisation remplies totalement d'un liquide organique isolant (éther de pétrole, benzène, etc.) ont été utilisées dès 1902 par Pierre Curie [1]. Parmi les études plus récentes, nous citerons les publications de Chia-Sphan-Pao [2] (iso-octane), de Richards [3] (hexane), et de Gibaud [4] (hexane). Les chambres à remplissage liquide possèdent un pouvoir d'arrêt élevé; elles s'adaptent bien à la détection des particules pénétrantes et continuent, pour cette raison, à être étudiées.

Jaffé [5] a supposé que, dans les hydrocarbures, la conduction résulte d'un phénomène d'ionisation « en colonnes »; il a calculé la relation qui lie la conductivité à l'intensité du champ électrique et a vérifié expérimentalement sa théorie sur un certain nombre de liquides, dont l'hexane. La validité de la théorie de Jaffé a été mise en doute par certains auteurs, tels que Richards [3]. Il nous a paru intéressant de préciser cette question.

1. De même que Jaffé, nous avons rempli les détecteurs de *n*-hexane préalablement distillé sur sodium dans une colonne d'une hauteur de 1 m. Des contrôles de pureté faits par chromatographie en phase gazeuse et par spectrographie ultraviolette ont montré que le produit contenait une faible quantité d'hexène-2 et d'heptane mais qu'il était exempt de toute trace d'eau.

Les électrodes sont des disques métalliques parallèles, enfermés dans un cylindre étanche de téflon; le volume total du détecteur est de 20 ml. Grâce à une électrode de garde, le champ électrique E est uniforme dans l'ensemble du volume sensible de la chambre. On pouvait régler à volonté (de 0 à 4 mm) la distance d séparant les disques. Les sources de rayons γ (^{60}Co) sont disposées de telle sorte que les particules traversent le détecteur parallèles aux plans des électrodes. Les irradiations α ont été obtenues en déposant une petite quantité de ^{210}Po au centre de l'un des disques et en étalonnant l'intensité de la source par un détecteur à scintillations. Les courants d'ionisation sont amplifiés par un électromètre à lame vibrante dont la sensibilité est de 10^{-15} A.

2. En l'absence de toute irradiation, la résistivité de l'hexane purifié est voisine de 10^{19} Ω-cm (E très faible); le courant résiduel i est donné sur

la figure 1 où ($\log_{10} i$) est porté en fonction de $\sqrt{E}$ ($d = 1$ mm). La relation est de la forme :

$$i = ke^{\sqrt{E}}.$$

Nous retrouvons les résultats obtenus sur l'iso-octane par Chia-Shan-Pao ([2]); ceci confirme que le champ électrique doit produire une dissociation des molécules d'hexane. Enfin, le courant i est toujours inférieur au centième du courant d'ionisation pour E inférieur à 30 000 V/cm.

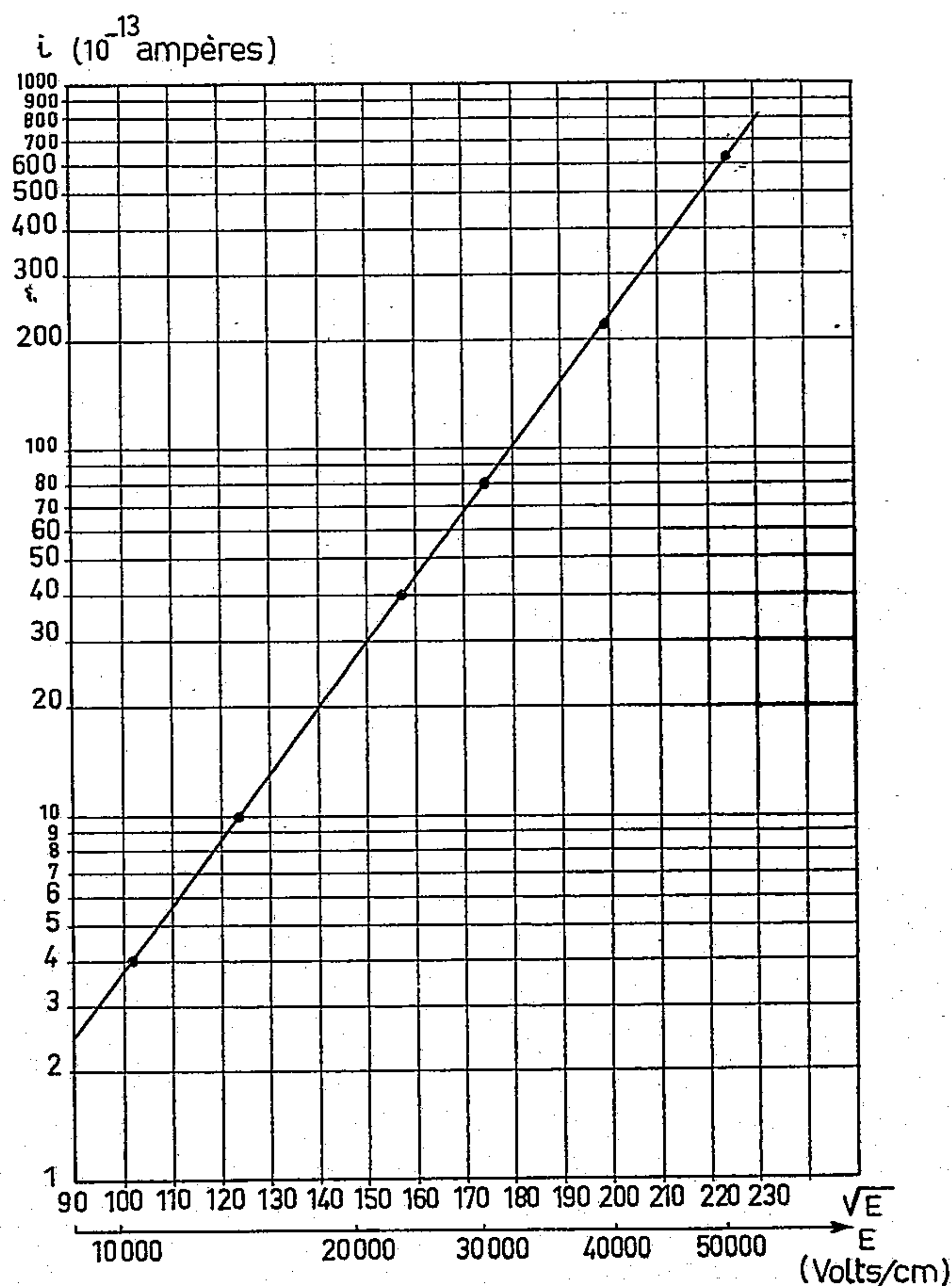


Fig. 1.

3. Sous irradiation γ, le courant d'ionisation est bien proportionnel à l'intensité du rayonnement qui traverse la chambre : le fonctionnement du détecteur est correct.

a. Lorsque l'intensité E du champ électrique est inférieure à 12 000 V/cm, le courant total I, pratiquement égal au courant d'ionisation, est une fonction linéaire de E (*fig.* 2) :

$$I = a + bE.$$

a et b étant des constantes. a est sensiblement proportionnel à la distance des électrodes, c'est-à-dire au volume sensible du détecteur, ce qui confirme

son bon fonctionnement, la source γ étant assez éloignée pour que l'intensité du rayonnement soit uniforme dans le volume entier de la chambre. Ce résultat confirme la validité de la théorie de Jaffé pour ces valeurs de E.

b. Lorsque E est supérieur à 12 000 V/cm, I continue à être proportionnel à l'intensité du rayonnement, mais cesse d'être une fonction linéaire de E (*fig.* 3) : il augmente d'autant plus vite que E est plus élevé.

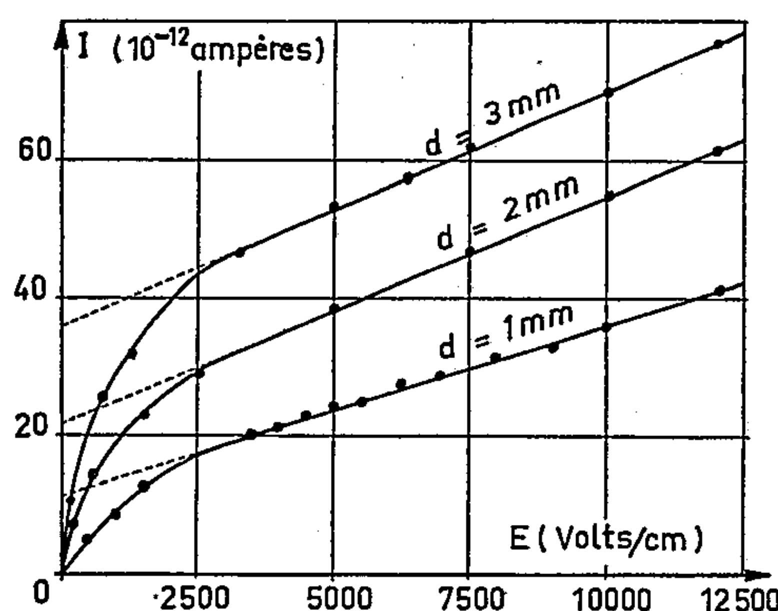


Fig. 2.

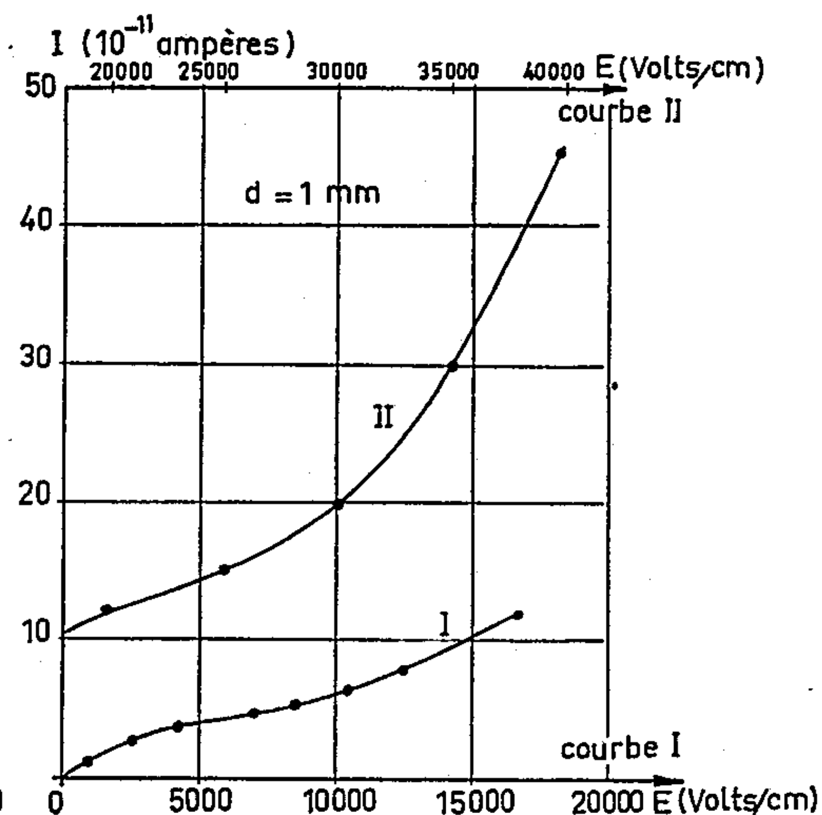


Fig. 3.

Ce phénomène, que les auteurs précédents n'ont pas signalé parce qu'ils employaient des valeurs de E trop faibles, prouve qu'il existe un processus de multiplication ionique à l'intérieur du liquide; ce processus se déclenche avant que I n'ait atteint sa valeur de saturation, contrairement à ce qui a lieu pour les remplissages gazeux. Il faut rapprocher ce fait des effets de multiplication observés dans certains compteurs à conduction employant des cristaux de Cd S (6).

4. Sous irradiation de rayons α, nous avons obtenu les mêmes résultats : la théorie de Jaffé n'est valable que pour E inférieur à 12 000 V/cm; le processus de multiplication apparaît au-dessus.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

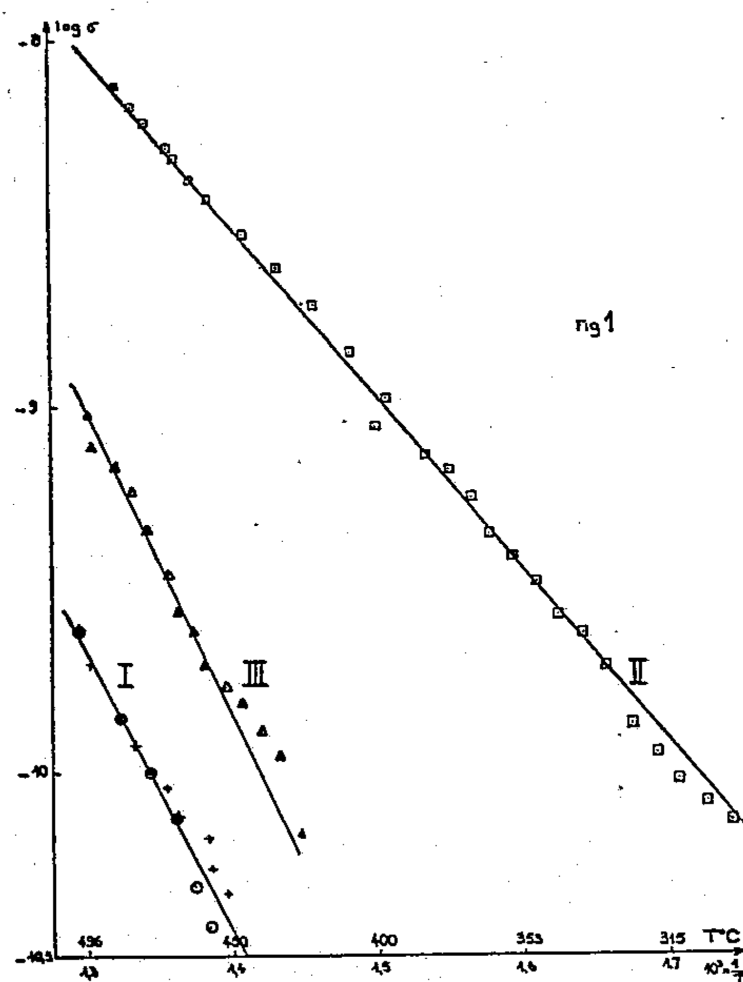
(1) P. Curie, *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 420.
(2) Chia-Shan-Pao, *Phys. Rev.*, 64, 1943, p. 60.
(3) E. W. T. Richards, *Proc. Phys. Soc.*, G.-B., 66-A, 1953, p. 631.
(4) M. R. Gibaud, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 17 S.
(5) G. Jaffé, *J. Phys. Rad.*, 5, 1906, p. 263; *Radium*, 10, 1913, p. 126.
(6) D. Blanc, *Détecteurs de particules*, Masson, Paris, 1959, p. 132.

(*Centre de Physique nucléaire, Faculté des Sciences de Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de préparation de l'alumine colorée non stœchiométrique.* Note (*) de MM. **Basile Arghipoulos**, **Jean Elston**, **François Juillet** et **Stanislas Teichner**, présentée par M. Francis Perrin.

Une alumine (variété δ) sous forme de sphérules non poreuses de 150 Å de diamètre, se colore en noir par traitement sous vide (10^{-6} mm Hg) à 500° C, si elle est préalablement comprimée sous une pression de 1 à 5 t/cm². Cette coloration est liée à la perte d'oxygène. La non-stœchiométrie de l'alumine noire est mise en évidence à la balance Mc Bain et par des mesures de conductivité électrique.

Dans de précédentes Notes [1], nous avons montré qu'une alumine noire, non stœchiométrique peut être engendrée en chauffant à 500° C sous vide poussé (10^{-6} mm Hg) de l'alumine *amorphe* de surface spécifique élevée.



Par contre, le même traitement appliqué à de l'alumine *cristallisée* (forme δ) en sphères de 150 Å de diamètre [2], de surface spécifique égale à 100 m²/g, n'entraîne ni écart à la stœchiométrie ni apparition de la teinte noire. Comme la non-stœchiométrie mise en évidence dans le premier cas est de nature superficielle, il paraît logique d'espérer retrouver ce phénomène pour le deuxième type d'alumine si, avant le traitement thermique sous vide, le réseau est perturbé ou les ions superficiels éloignés de leurs positions d'énergie minimale, comme cela est réalisé dans un solide amorphe.

Nous avons provoqué une telle contrainte superficielle par compression dans une matrice à double effet de la poudre d'alumine cristallisée pour lui donner la forme de comprimés de section rectangulaire, de dimen-

sions $20 \times 3,5$ mm avec une épaisseur de 2 mm environ, pour un remplissage de la matrice avec 200 mg d'alumine, lorsque la pression appliquée est de 4 t/cm². Dans le cas des échantillons mentionnés dans le tableau I, la pression finale a été atteinte en 2 mn 30 s et elle a été maintenue pendant 1 mn 30 s. De notables variations de ces deux paramètres ne modifient pratiquement pas les propriétés des comprimés.

A part celui comprimé sous 500 kg/cm², tous les autres échantillons, quand ils sont soumis à l'action du vide à 500° C pendant 15 h, prennent une coloration noire plus ou moins accusée, comparable à celle déjà observée pour l'alumine amorphe [1]. Un traitement dans l'oxygène pur et sec (160 mm Hg) à la même température rétablit la coloration blanche, alors qu'un deuxième chauffage sous pression réduite fait de nouveau partiellement apparaître la teinte noire. Comme pour l'alumine amorphe (*loc. cit.*), l'écart à la stœchiométrie a été déterminé à la balance Mc Bain par la mesure de la quantité d'oxygène repris au cours de l'oxydation à 500° C. Les pertes et les gains de poids correspondant aux traitements successifs dans le vide et l'oxygène à cette température, sont donnés dans le tableau I où figure également la pression sous laquelle le comprimé a été mis en forme.

TABLEAU I.

Pression (t/cm²).	Pertes et gains, poids à 500° C pour les traitements successifs dans le vide et l'oxygène (précision ± 0,05 %).			
	Vide.	Oxygène.	Vide.	Oxygène.
0	−2,3 %	0 %	0 %	0 %
0,5	−4,8	0	0	0
1	−2,8	+0,13	−0,15	+0,09
2	−2,4	+0,08	−0,14	+0,07
3	−2,9	+0,17	−0,15	+0,07
4	−3,9	+0,83	−0,14	+0,14
5	−6,1	+0,42	−0,30	+0,30

La première perte de poids comprend aussi bien l'eau préalablement adsorbée que de l'oxygène superficiel et dépend de l'état hygroscopique du comprimé. Par contre, le gain de poids dans l'oxygène traduit l'écart à la stœchiométrie réalisé dans le traitement précédent sous vide. Les secondes perte et reprise d'oxygène correspondent à des écarts à la stœchiométrie plus faibles que le premier. Il est logique d'admettre que, lors des premiers traitements à 500° C, les ions superficiels subissent un réarrangement partiel et que, de ce fait, le nombre d'ions oxygène susceptibles d'être éliminés sous vide décroît. Mais il apparaît également que le degré de non-stœchiométrie varie avec la pression appliquée pour réaliser le comprimé. C'est ainsi que, tout comme la poudre d'alumine initiale, le comprimé confectionné sous la pression de 0,5 t/cm² ne présente pas d'écart à la stœchiométrie et reste blanc après chauffage sous vide. Pour

tous les autres, l'écart à la stœchiométrie croît sensiblement avec la pression, ce qui s'explique en admettant, soit qu'un nombre croissant d'ions oxygène superficiels subit la contrainte et devient ainsi instable dans le vide, soit que la contrainte elle-même augmente.

Les mesures de conductivité électrique σ montrent que l'alumine comprimée noire est un semi-conducteur à déficit d'oxygène, comme l'alumine noire obtenue à partir de l'alumine amorphe ([1]). La droite I de la figure 1 représente les variations de la conductivité en fonction de la température pour la poudre d'alumine non comprimée, dans le vide (cercles) et sous une pression de 160 mm d'oxygène (croix). Les points expérimentaux s'alignent sur une même droite montrant que la conductivité de ce solide, en accord avec les résultats du tableau I, n'est pas sensible à la nature de l'atmosphère. De plus, la poudre ayant été chauffée au préalable à 500° C dans le vide poussé, aucune variation de la conductivité n'est constatée après introduction de l'oxygène à cette température. L'énergie d'activation est alors de 34 ± 4 kcal.

Par contre, les comprimés réalisés sous la pression de 4 t/cm² et chauffés sous vide à 500° C fournissent la droite II, pour laquelle E = 21 kcal. L'introduction de l'oxygène à 500° C entraîne une diminution presque instantanée de la conductivité et le retour immédiat à la coloration blanche. Ensuite, la conductivité en fonction de la température suit la droite III avec E = 38 kcal. Il ressort clairement de ces résultats que le déficit en oxygène du comprimé noir non stœchiométrique se traduit par une conductivité accrue dont l'énergie d'activation est inférieure à celle de la poudre non comprimée ne présentant pas d'écart à la stœchiométrie. De plus, la variation de l'énergie d'activation du comprimé avec la nature de l'atmosphère (droites II et III) dans le sens décrit ci-dessus est un phénomène observé pour de nombreux oxydes semi-conducteurs du type *n* ([3]).

En conclusion, il apparaît qu'une alumine noire, présentant un net déficit en oxygène, peut être préparée également à partir d'une alumine pulvérulente cristallisée, lorsque les ions de celle-ci sont soumis à des contraintes produites par la compression de la poudre.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

([1]) F. Juillet, M. Prettre et S. Teichner, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 555; 249, 1959, p. 1356; B. Arghiropoulos, F. Juillet, M. Prettre et S. Teichner, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1895.

([2]) R. Caillat, J.-P. Cuer, J. Elston, F. Juillet, R. Pointud, M. Prettre et S. Teichner, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 152.

([3]) G. Hermann et P. S. Wagener, *The Oxide Coated Cathode*, II, p. 141, Chapman et Hall Ed., Londres, 1951.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Calcul du facteur de ramification dans un type de réaction en chaînes à ramification dégénérée.* Note (*) de M. **Roger Ben-Aïm**, présentée par M. Paul Pascal.

Pour un schéma réactionnel en chaînes à ramification dégénérée, le facteur de ramification est calculé à partir des constantes cinétiques habituelles.

En utilisant des résultats obtenus précédemment ([1]) nous allons déterminer l'évolution d'une réaction chimique en chaînes qui s'effectue suivant le schéma réactionnel symbolique suivant très souvent proposé pour les réactions de combustion :

(1) 1 centre actif → 1 centre actif + 1 composé intermédiaire,

(2) 1 composé intermédiaire → μ centres actifs + produits finals.

Le composé intermédiaire est supposé avoir une durée de vie très longue par rapport à celle du centre actif. Les réactions (1) et (2) peuvent ou non faire intervenir les produits initiaux. Désignons par k_1 et k_2 leurs facteurs de vitesse et par u et v les concentrations en centres actifs et en composé intermédiaire.

Supposons que la réaction en chaînes soit amorcée par une réaction thermique produisant u_0 centres actifs par unité de temps. Nous obtenons alors les équations

$$\frac{du}{dt} = \mu k_2 v + u_0,$$

$$\frac{dv}{dt} = k_1 u - k_2 v,$$

qui constituent un système différentiel d'où nous pouvons tirer les fonctions $u(t)$ et $v(t)$.

Nous déterminons aisément l'équation différentielle définissant la fonction $u(t)$; elle s'écrit

$$\frac{d^2u}{dt^2} + k_2\frac{du}{dt} - \mu k_1 k_2 u - k_2 u_0 = 0.$$

En tenant compte des conditions initiales qui sont

$$u = 0, \qquad \frac{du}{dt} = u_0,$$

la solution de cette équation s'écrit

$$u = \frac{u_0}{\mu k_1}\left(\frac{\mu k_1 - \beta}{\alpha - \beta} e^{\alpha t} + \frac{\alpha - \mu k_1}{\alpha - \beta} e^{\beta t} - 1\right),$$

α et β étant solution de l'équation en r;

$$r^2 + k_2 r - \mu k_1 k_2 = 0.$$

Nous constatons donc que l'expression en fonction du temps de la concentration en centres actifs est assez complexe. Nous pouvons toutefois, à l'aide de quelques approximations, la simplifier considérablement.

L'étude de l'équation en r montre que α et β sont de signes contraires; supposons α positif et β négatif. Il apparaît donc, qu'au bout d'un certain laps de temps, les termes $\exp(\beta t)$ et 1 pourront être négligés. L'expression précédente s'écrira alors

$$u = \frac{u_0}{\mu k_1} \frac{\mu k_1 - \beta}{\alpha - \beta} e^{\alpha t}.$$

En outre, l'hypothèse que nous avons faite sur les durées de vie respectives du centre actif et du composé intermédiaire revient à poser, ainsi que nous l'avons vu ailleurs (1) :

$$k_1 \gg k_2,$$

ce qui entraîne

$$\alpha \simeq \sqrt{\mu k_1 k_2}, \qquad \beta \simeq -\sqrt{\mu k_1 k_2},$$

et, par suite,

$$u \simeq \frac{u_0}{2\sqrt{\mu k_1 k_2}} e^{\sqrt{\mu k_1 k_2}\, t}.$$

Nous constatons qu'au bout d'un certain laps de temps la concentration en centres actifs suit une loi exponentielle en fonction du temps. Cette loi de variation a déjà été indiquée par Semenov (2). Cependant, notre étude nous permet de préciser que la réaction en chaînes se développe avec un facteur de ramification apparent φ défini par

$$\varphi = \sqrt{\mu k_1 k_2}.$$

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) R. Ben-Aïm et M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 475.

(2) N. N. Semenov, *Chemical kinetics and chain reactions*, Clarendon Press, Oxford, 1935, p. 68-69.

(*Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Existence d'un adoucissement transitoire pendant l'évolution isotherme des solutions solides* Al-Zn *trempées.* Note (*) de MM. **Pierre Gobin** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude en fonction du temps de la dureté des solutions solides Al-Zn trempées et vieillies à la température ambiante, nous a permis de mettre en évidence un adoucissement transitoire. Ce phénomène paraît être dû aux défauts ponctuels introduits par la trempe.

Nous avons mis en évidence, dans les solutions solides Al-Zn, deux domaines de fragilité transitoire par l'étude de l'allongement à la rupture

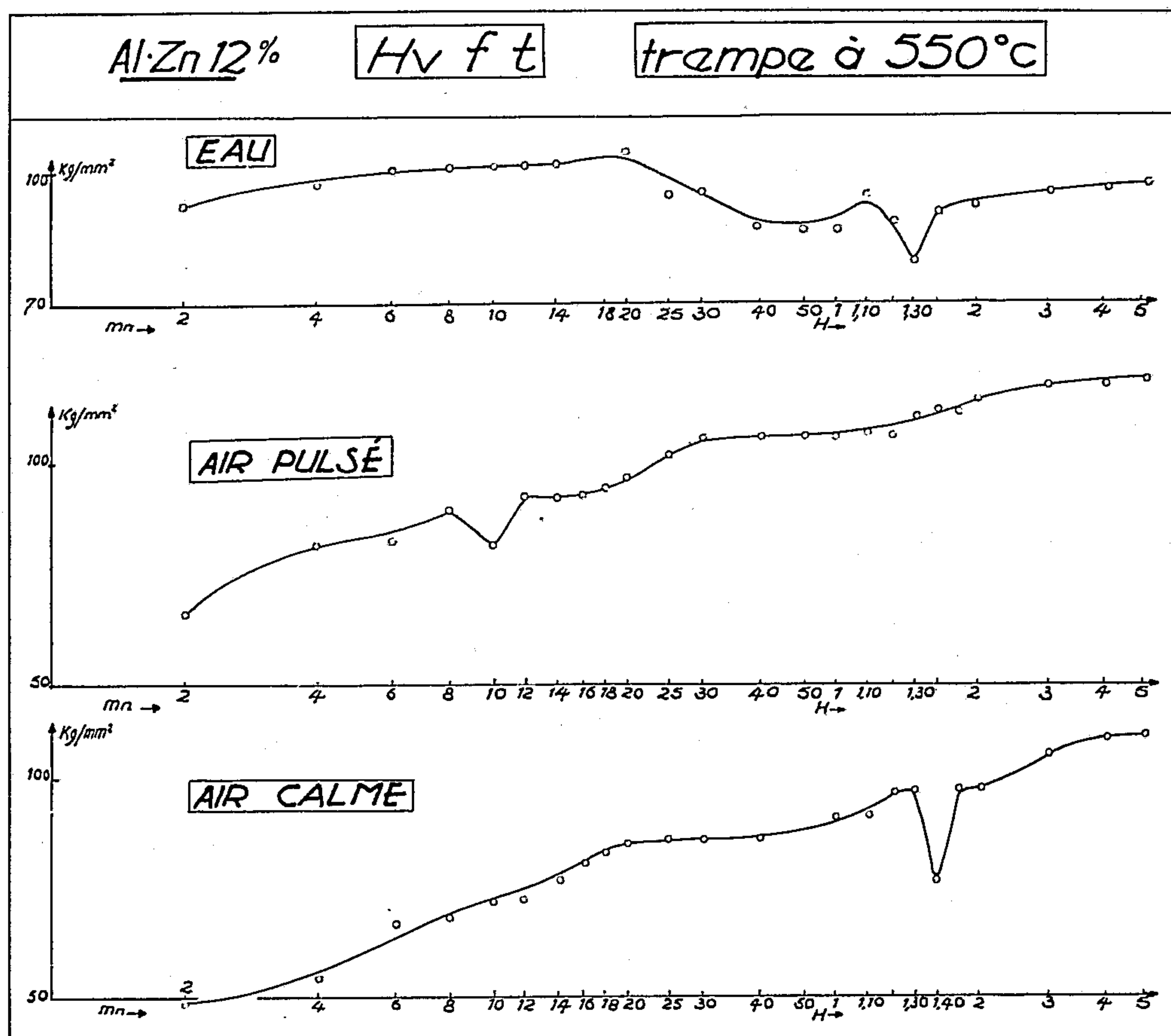


Fig. 1.

en fonction du temps (1). Nous nous sommes également proposé de suivre les variations de dureté d'éprouvettes à 12 % de zinc, élaborées à partir d'aluminium 99,995 % et de zinc pur distillé. Ces éprouvettes exemptes de sous-structure, sont trempées depuis 550° C et le vieillissement s'effectue à 24° C. Nous avons utilisé trois modes de refroidissement, comme cela a déjà été précisé dans une Note antérieure (1).

La dureté est mesurée par la méthode Vickers sous une charge de 1 kg. Nous avons représenté sur la figure 1 la dureté, exprimée en kilogrammes par millimètre carré en fonction du logarithme du temps, et ceci pour les trois vitesses de refroidissement. On observe sur les trois courbes un adoucissement de l'alliage; cette chute passagère de la dureté se produit au bout de 90 mn sur les échantillons trempés à l'eau ou à l'air calme, et au bout de 10 mn pour ceux trempés à l'air pulsé. Cet adoucissement, de la solution solide, très localisé dans le temps, est tout à fait reproductible; seul, l'instant où il se présente peut varier légèrement par suite des fluctuations des conditions de trempe.

Nous avons d'autre part suivi, dans les mêmes conditions, l'évolution

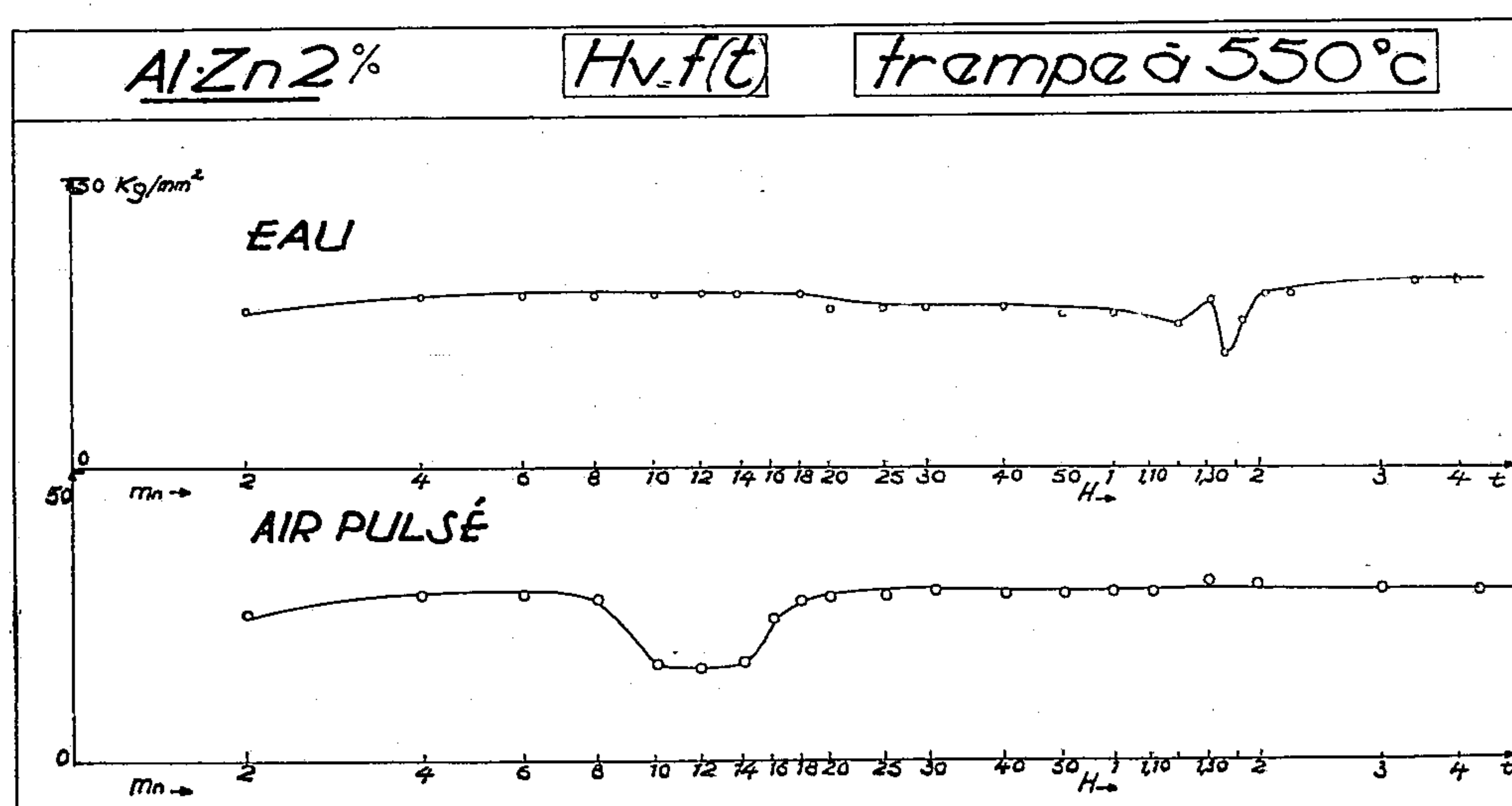


Fig. 2.

de la dureté après trempe d'un alliage Al-Zn à 2 % de zinc, c'est-à-dire en solution solide stable à la température ambiante. Cet alliage durcit faiblement par trempe : par exemple, sa dureté croît de 20 à 30 kg/mm² par trempe à l'eau. Sur la figure 2, nous avons représenté, en fonction du temps, la variation de la dureté de cet alliage après refroidissement soit à l'eau soit à l'air pulsé. Ici encore, on observe au bout de 10 mn sur les échantillons trempés à l'air pulsé et de 90 mn sur ceux trempés à l'eau, l'adoucissement constaté sur les alliages à 12 % de zinc. Des alliages à 1 et 3 % de zinc présentent également ce phénomène.

L'adoucissement transitoire étant une propriété commune aux solutions solides sursaturées ou non, il semble donc que ce phénomène ne soit pas lié à un accident dans le développement des zones de pré-précipitation. Nous pensons plutôt qu'il a son origine dans l'élimination des lacunes introduites par la trempe.

Dans cette hypothèse, la fragilité primaire due à la condensation des

lacunes aux joints des grains (1) ainsi que l'adoucissement transitoire sont deux manifestations complémentaires du même phénomène : la disparition des défauts ponctuels introduits dans le réseau de l'alliage par le traitement thermique.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) P. GOBIN et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 271.

(*École Centrale Lyonnaise et Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'orientation cristallographique sur l'attaque intergranulaire de bicristaux d'aluminium pur.* Note de M. **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

La corrosion intergranulaire de l'aluminium de haute pureté a fait l'objet de nombreuses recherches au Laboratoire de Vitry (1), (2), (3). L'utilisation de bicristaux d'orientations particulières, préparés par une technique déjà décrite (4), (5), nous a permis d'étudier l'influence de

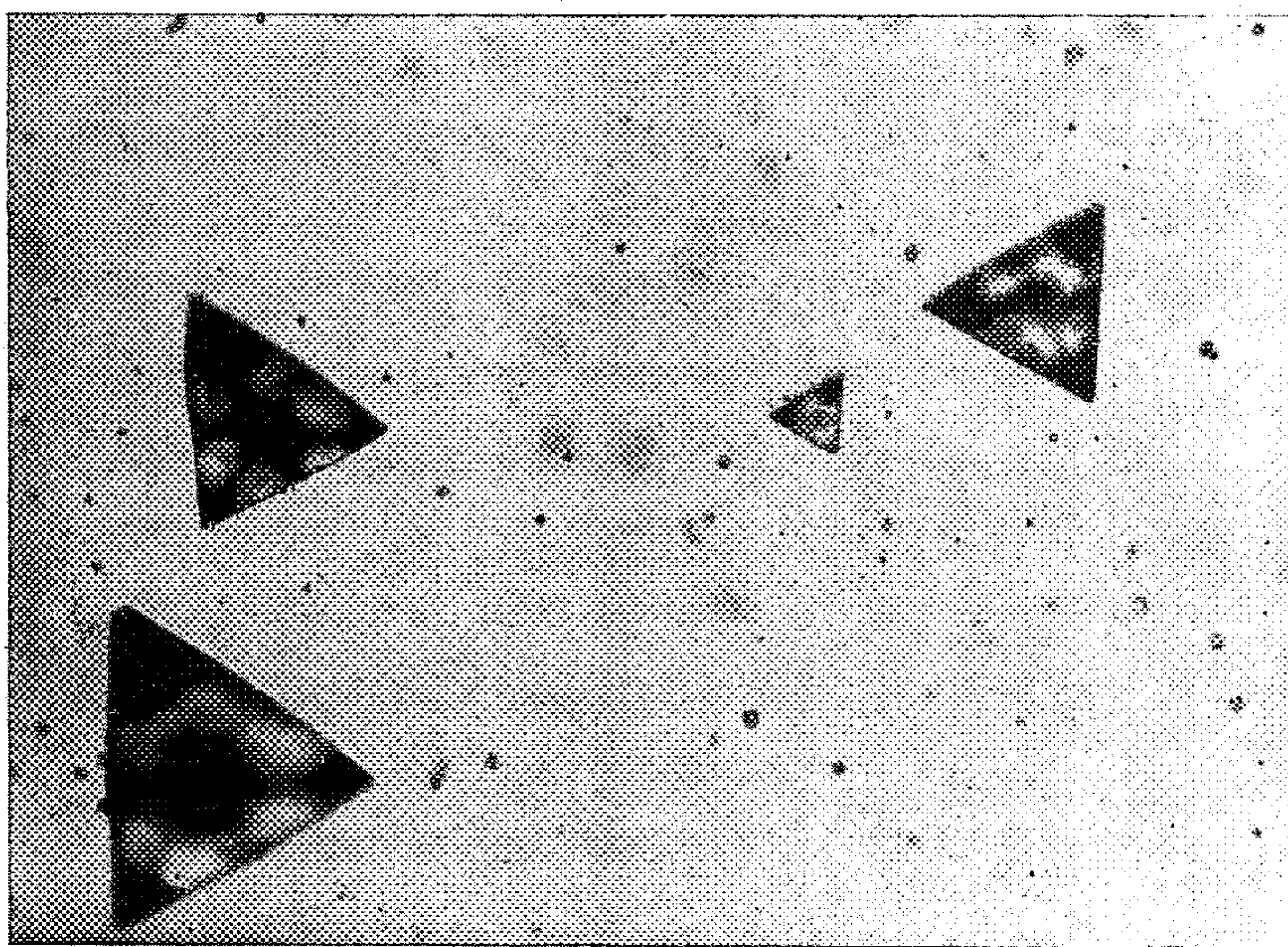


Fig. 1. — (G × 510).
Le joint situé entre deux cristaux désorientés de 60°
autour de l'axe [111] perpendiculaire au plan de figure
n'a pas été révélé par l'attaque.

l'orientation cristallographique sur ce type de corrosion.

Nous avons surtout étudié des bicristaux dont le plan de joint contient un axe cristallographique commun aux deux réseaux (joints de flexion); de plus, le plan de joint est, au moins approximativement, plan de symétrie pour l'ensemble des deux réseaux. Après polissage électrolytique, les échantillons sont attaqués dans un mélange en parties égales d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'eau. Nous ne mentionnerons ici que les résultats relatifs à l'observation de l'attaque du joint sur des faces perpendiculaires à un axe cristallographique commun.

Dans ce cas, l'attaque du joint se traduit en général par un sillon dont l'importance dépend de la désorientation des cristaux. Cependant, cette attaque est nulle ou très faible lorsque la face observée correspond à des

plans réticulaires denses. L'attaque n'est pas perceptible, même en contraste de phase, pour les faces (111) comme le montre la figure 1; elle s'accentue très progressivement lorsqu'on passe aux plans (100), (110) et (211). L'intensité de l'attaque varie donc en sens inverse de la densité réticulaire des plans observés. La figure 2 montre clairement l'influence de l'orientation cristallographique : le joint entre les cristaux 1 et 2, désorientés de 60° autour d'un axe commun [111] n'est pas révélé; les joints de ces mêmes cristaux avec le cristal 3 qui n'a pas de relation simple d'orientation avec les cristaux 1 et 2, sont par contre nettement visibles.

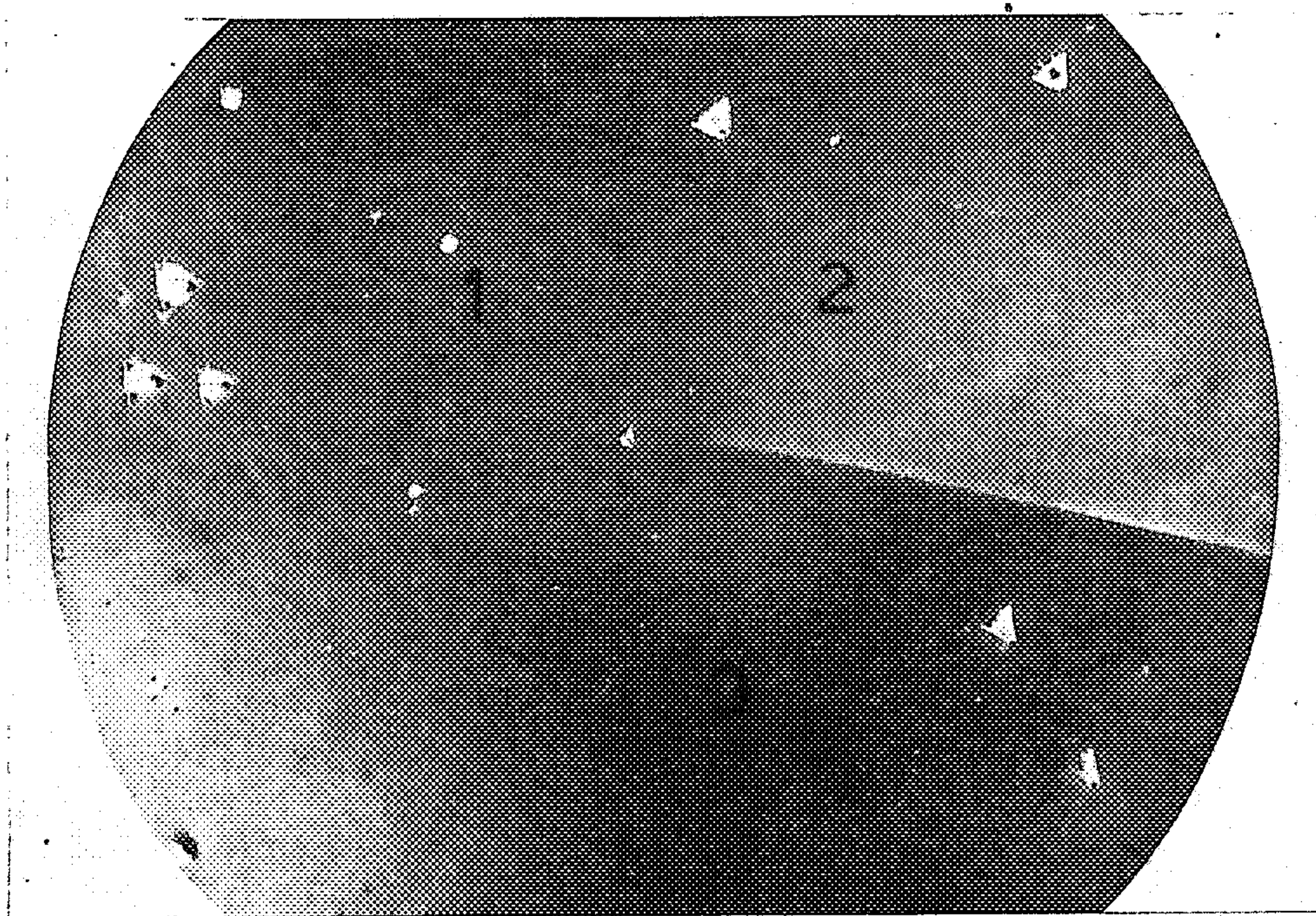


Fig. 2. — (G × 325) (contraste de phase).
Le joint situé entre les cristaux 1 et 2 n'est pas révélé.

Un joint de grains peut contenir deux axes cristallographiques communs aux deux réseaux, correspondant à des plans de densités atomiques très différentes : il en résulte que l'attaque de ce joint sur les faces respectivement perpendiculaires à ces deux axes n'aura pas la même intensité. C'est ainsi qu'un bicristal désorienté de 45° autour de [100] peut être considéré comme désorienté de 180° autour d'un axe très voisin de [052] contenu dans le plan du joint et perpendiculaire à [100] : sur les faces du bicristal voisines de (052), le joint est fortement attaqué alors qu'il est invisible, en éclairage normal, sur les faces (100).

Ces résultats montrent d'abord l'anisotropie du joint, même pour des désorientations importantes, ce qui rend peu vraisemblable la présence de matière amorphe ou imparfaitement cristallisée dans la zone inter-

granulaire (6). De plus, l'allure de l'attaque sur les faces correspondant aux plans réticulaires denses suggère que ces derniers conservent leur planéité, même au voisinage du joint. Dans cette hypothèse, l'empilement des plans réticulaires d'un bicristal désorienté autour de [100] par exemple, correspondrait au schéma 1 de la figure 3, tandis que, pour un axe [*uvw*] quelconque, les plans (*uvw*) seraient déformés (schéma 2 de la figure 3) :

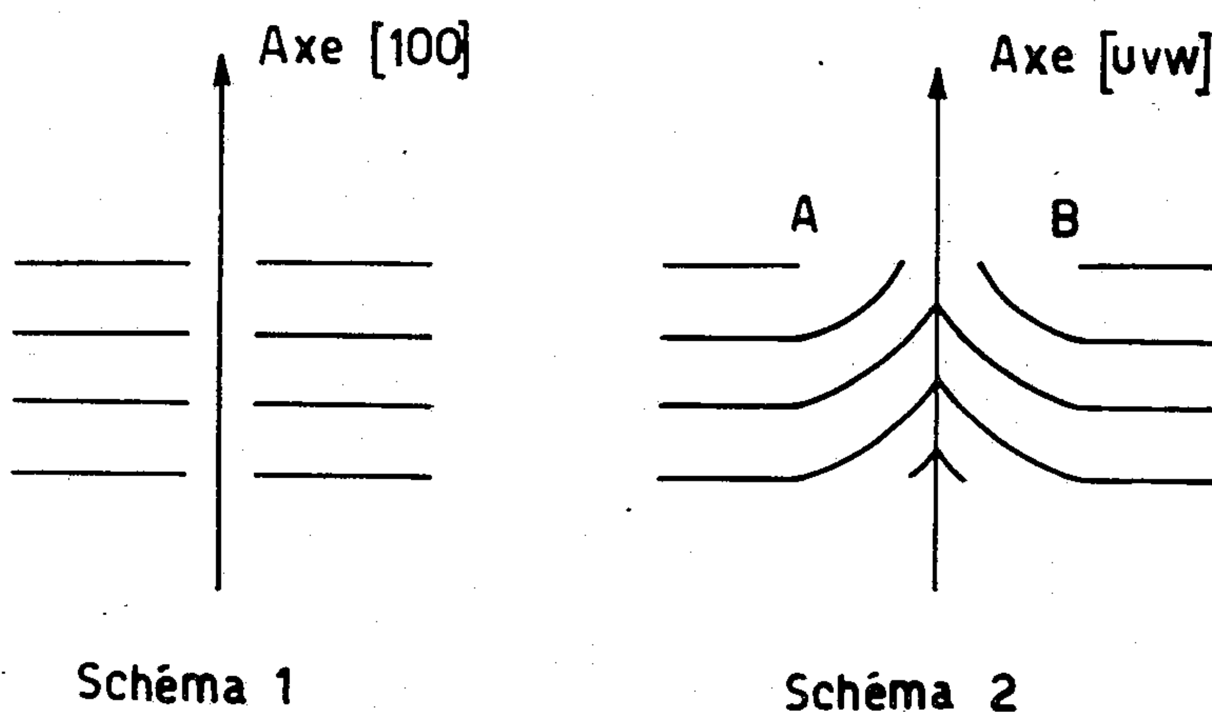


Fig. 3. — Représentation schématique des plans réticulaires au voisinage du joint.

la région AB serait alors une zone d'attaque facile. Ceci revient à dire que les défauts réticulaires au voisinage du joint résultent du déplacement des atomes dans les plans réticulaires denses; ces défauts ne pourraient être considérés comme alignés parallèlement à l'axe de désorientation que dans certains cas particuliers. Des expériences de diffusion intergranulaire actuellement en cours semblent devoir nous permettre de confirmer ce point de vue.

(1) G. Chaudron, P. Lacombe et N. Yannaquis *Comptes Rendus*, 226, 1948, p. 1372.
(2) P. Bussy, *Thèse*, Paris, 1954; *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 325.
(3) F. Montariol, *Thèse*, Paris, 1955; *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 489.
(4) C. Goux et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1691.
(5) C. Goux et J. Montuelle, *Rev. Met.*, 56, 1959, p. 497.
(6) N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.*, 60, 1948, p. 391.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, Vitry, Seine.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation de dérivés phénylhydroxyéthyles de l'alcool polyvinylique et de l'amidon.* Note (*) de M. **Yves Merle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'oxyde de styrène se fixe sur l'alcool polyvinylique et l'amidon en présence de soude, en donnant des dérivés phénylhydroxyéthylés de ces polymères ayant un degré de substitution élevé. L'action de l'acide nitrique sur l'alcool polyvinylique phénylhydroxyéthylé conduit à la fois à une estérification des fonctions hydroxylées et une nitration du noyau benzénique.

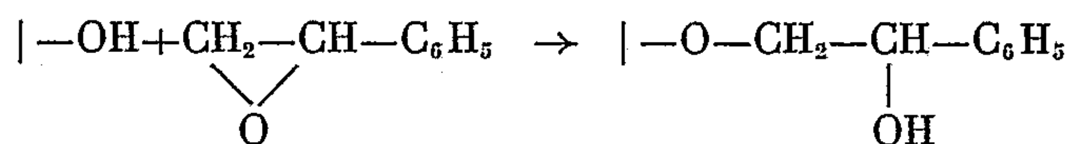
L'action des fonctions époxydiques sur les polymères hydroxylés tels que l'alcool polyvinylique et l'amidon est une réaction classique qui permet d'obtenir des dérivés hydroxyalcoylés ([1]), ([2]).

L'emploi d'une époxyamine nous a déjà permis de préparer des dérivés aminés de ces polymères ([3]).

L'oxyde de styrène a été déjà fixé sur la cellulose pour préparer des phénylhydroxyéthyl celluloses ([4]).

Un brevet récent ([5]) signale une réaction de l'oxyde de styrène sur l'alcool polyvinylique et de l'amidon, mais ses auteurs ne précisent ni la méthode de purification du produit obtenu, ni sa nature chimique.

L'utilisation de l'oxyde de styrène permet de fixer un noyau benzénique sur un polymère hydroxylé en conservant la fonction hydroxylée



$$|-OH + CH_2-CH-C_6H_5 \;(\text{époxyde, }O) \rightarrow |-O-CH_2-CH(OH)-C_6H_5$$

Avant d'effectuer la réaction proprement dite, l'alcool polyvinylique et l'amidon sont alcalinisés par trois fois leur poids d'une solution de soude à 200 g/l, puis essorés à l'aide d'une presse de telle façon que leur poids soit trois fois le poids initial.

Le polymère sodé est traité à 100° pendant quelques heures; avec un large excès d'oxyde de styrène.

Le produit de la réaction, qui devient gélatineux est rincé à l'éthanol à 70° pour enlever l'oxyde de styrène n'ayant pas réagi, puis lavé plusieurs fois à l'eau pour enlever toute trace de soude.

Le polymère est dissous dans le N-diméthylformamide, puis reprécipité par l'eau avec une vigoureuse agitation. Plusieurs dissolutions et reprécipitations sont nécessaires pour obtenir un produit pur.

Lorsque le polymère reprécipité est une poudre blanche, son degré de substitution peut être déduit de sa teneur en carbone.

Les résultats expérimentaux suivants sont donnés à titre d'exemple :

1° 20 g d'alcool polyvinylique sodé et 20 g d'oxyde de styrène sont chauffés à 100° pendant 1 h 30. Le degré de substitution obtenu est de 0,85 par motif vinylique.

2° 3 g d'amidon sodé, et 6 g d'oxyde de styrène, chauffés à 100° pendant 3 h conduisent à un produit ayant un degré de substitution de 0,9 par motif « glucane ».

L'alcool polyvinylique et l'amidon phénylhydroxyéthylés sont solubles à chaud dans la plupart des solvants organiques usuels. Mais à froid cette solubilité diminue et le polymère reprécipite en donnant un coacervat. Ils sont solubles même à froid dans le N-diméthylformamide. Mais ils sont pratiquement insolubles dans l'eau, qui provoque même une contraction du polymère, lorsque celui-ci est gorgé d'un solvant. Ils se ramollissent au-dessus de 80° et commencent à fondre au-dessus de 130°.

La nitration de l'alcool polyvinylique phénylhydroxyéthylé a été effectuée à froid (— 10°) par l'acide nitrique fumant [6].

Le polymère se dissout dans l'acide au fur et à mesure de sa nitration. Il est reprécipité par de l'eau glacée, puis lavé à grande eau.

C'est un produit jaunâtre, inflammable, soluble dans l'acétone. Sa teneur en azote est de 11,6 % (Micro-Dumas).

En supposant que toutes les fonctions hydroxylées soient estérifiées et que les noyaux benzéniques soient mononitrés, en para ou en ortho, la teneur en azote calculée est de 11,5 % en parfait accord avec le résultat expérimental.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) G. Champetier et M. Lagache, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1135.
(2) W. Ziese, *Z. Physiol. Chem.*, 229, 1934, p. 213.
(3) Y. Merle, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1425.
(4) G. Montégudet, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2718.
(5) *Brit. Patent*, n° 794.644, 1958.
(6) Aubertein et Lafond, *Mémoires des poudres*, 35, 1953, p. 133.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cinétique de la déshydratation de l'orthophosphate trizincique tétrahydraté en phosphate dihydraté.* Note de M. **Jacques Saison**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On étudie, par une méthode d'enregistrement continu d'une raie de diffraction des rayons X, la cinétique de la déshydratation de l'orthophosphate trizincique tétrahydraté en dihydrate et l'on en déduit une valeur approchée du seuil de réaction dans les conditions décrites.

L'orthophosphate trizincique possède plusieurs degrés d'hydratation dont la forme stable dans les conditions normales est le tétrahydrate qui possède deux variétés minérales, l'hopéite et la parahopéite. Chauffé, le tétrahydrate perd ses quatre molécules d'eau en deux temps, donnant naissance au dihydrate puis au phosphate anhydre. Cette première transformation (tétrahydrate en dihydrate) a fait l'objet de plusieurs travaux mais les résultats sont assez divergents. Ainsi, pour le seuil de réaction, on trouve les valeurs suivantes : 105° C dans *Handbook of Chemistry and Physics*, de 50 à 100° C d'après Tylo et Schultz (1); 130° C d'après Miñar (2) et en dessous de 65° C pour Mc Garvey et Chamberlain (3). Même en tenant compte du fait que le seuil de réaction est sous l'influence des conditions opératoires, ces écarts sont trop importants. Nous avons voulu préciser ce point par une étude cinétique de la transformation dans des conditions bien définies.

Le procédé expérimental, suggéré par J.-J. Trillat et déjà mis en œuvre par Heal et Mikura (4) dans l'étude de la transformation austénitique de l'acier, est basé sur la diffraction des rayons X. L'appareillage se compose d'un diffractomètre à enregistrement graphique stabilisé à $\pm$ 3 % et d'un four spécial mis au point par Ch. Legrand et H. Gervais (5) qui permet de maintenir constante la température de l'objet à $\pm$ 1° C près. Le compteur étant bloqué sur une raie caractéristique du tétrahydrate, on porte l'échantillon à la température désirée. La courbe intensité-temps fournie par l'enregistrement représente la marche de la réaction à la pression partielle de vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante et à la température choisie. Le tétrahydrate utilisé a été préparé à la température ordinaire par neutralisation à la soude jusqu'à pH 4, O d'une solution de phosphate de zinc de composition : P_2O_5, 1,3 %; ZnO, 0,7 %; H_2O, 98 %. La dimension moyenne des cristaux était de l'ordre du micron après broyage et la densité apparente de l'échantillon, tassé dans la cupule porte-objet du goniomètre, de 1,6 (densité réelle = 3,05).

L'équilibre entre les deux formes étant monovariant, pour une valeur donnée de la pression partielle de vapeur d'eau, il n'existe qu'une seule température d'équilibre. Par suite, à p_{H_2O} donnée, si l'on fixe la température de l'échantillon, la vitesse de la réaction sera une constante et la

courbe $m = f(\theta)$ une droite (m, masse; θ, température). Une courbe intensité-temps, obtenue en suivant l'évolution de la raie à 2,85 Å : (241) et (151) du tétrahydrate, a été représentée sur la figure 1, ainsi que la courbe de montée en température. Au début du chauffage (II) l'intensité croît, vraisemblablement par réarrangement du réseau cristallin [hypothèse justifiée par l'existence de la raie (100) interdite] puis la réaction commence. Après avoir augmenté régulièrement (III), la vitesse (valeur absolue de la pente de la courbe) se stabilise à la température considérée (IV). Mais la vapeur d'eau s'accumulant dans la masse de l'échantillon, la réaction ralentit peu à peu (V). Étant donnée la faible épaisseur de matière qui intervient dans le phénomène de diffraction (en admettant

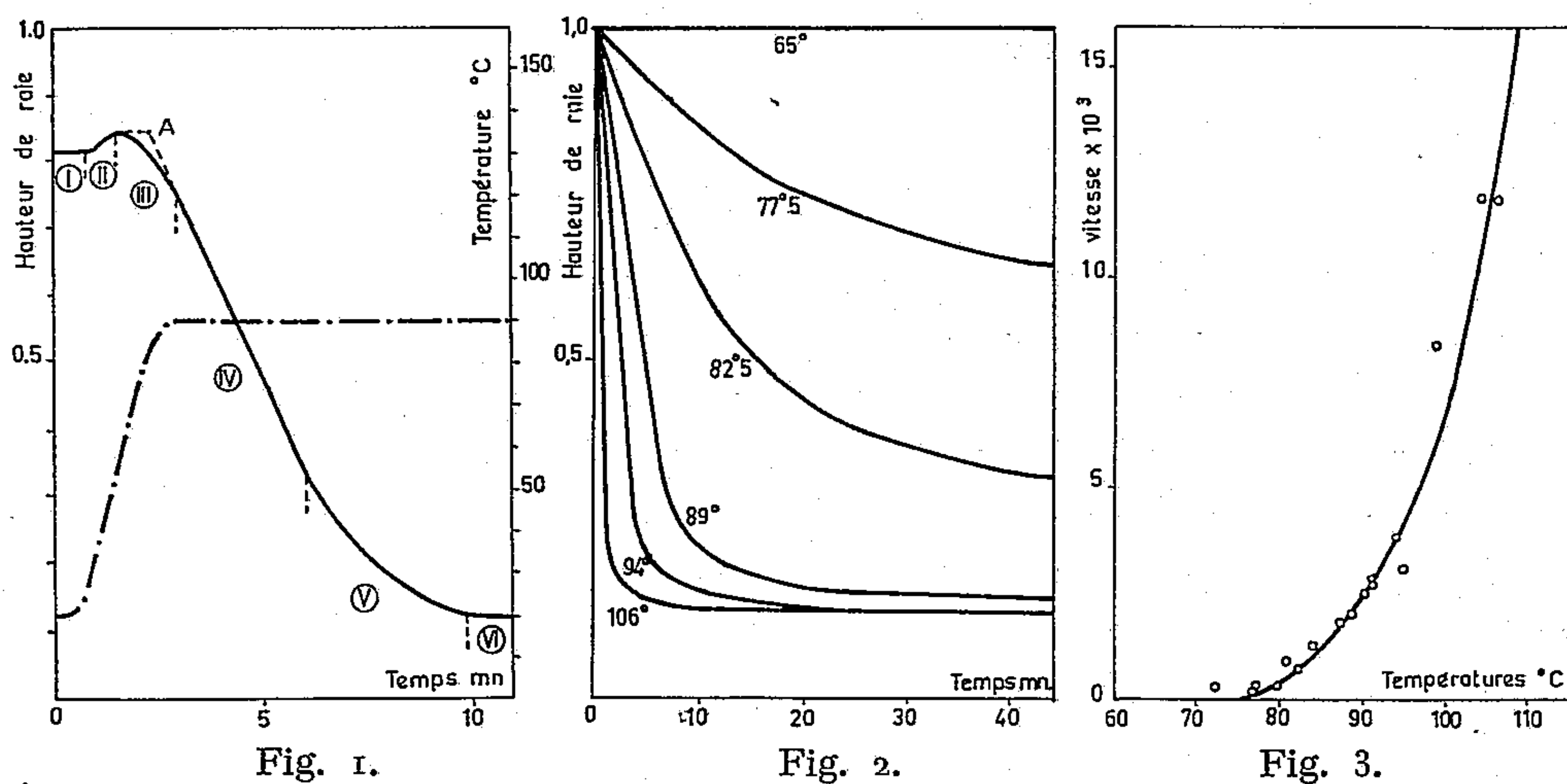


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Évolution de la raie (241) et (151) du tétrahydrate lors de la déshydratation.

Trait plein : hauteur de raie.

Trait interrompu : montée en température de l'échantillon.

Fig. 2. — Évolution des courbes cinétiques avec la température.

Fig. 3. — Variations de la vitesse de déshydratation en fonction de la température pour une pression partielle de vapeur d'eau comprise entre 8 et 12 mm Hg.

que toute l'énergie absorbée est diffractée, on trouve que, pour la raie considérée, 90 % de l'énergie diffractée provient d'une couche superficielle d'épaisseur 19 μ); il est légitime de supposer que l'équilibre des pressions partielles de vapeur d'eau est réalisé pendant un temps suffisant pour que la partie de la courbe numérotée IV représente la marche de la réaction à la pression partielle de vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante et à la température choisie.

En transportant l'origine des temps au point A (*fig.* 1), on obtient pour diverses températures caractéristiques le diagramme de la figure 2 dont on peut déduire les valeurs de la vitesse. Les points (et non la courbe) de la figure 3 représentent, en fonction de la température, les valeurs expérimentales de cette vitesse fournies par les essais effectués à des pres-

sions partielles comprises entre 8 et 12 mm Hg. La courbe en a été déduite par le calcul, en supposant la loi d'Arrhénius valable. Cette dernière prend ici la forme suivante :

$$|\rho| = \mathrm{B}\, e^{-\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{T}}} - \mathrm{B}\, e^{-\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{T_0}}}$$

(A et B sont des constantes, T est la température en degrés Kelvin et T^{o} la température où la vitesse est nulle);
le terme constant provenant de l'existence d'une pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère de travail. Par une méthode d'intégrations successives, dont nous donnerons le détail dans un prochain Mémoire, nous sommes parvenus à la formule

$$|\rho| = 2,7.10^{12}\left[e^{-\frac{12500}{\mathrm{T}}} - e^{-\frac{12500}{348^\circ \mathrm{K}}}\right],$$

ρ considérée par seconde.

On peut voir, sur la figure 3, que l'accord entre la courbe théorique provenant de cette formule et les points expérimentaux est à peu près satisfaisant. Par suite, la température de 75° C peut être considérée comme une approximation valable du seuil de déshydratation dans les conditions où nous avons travaillé. Ce résultat est en accord avec celui de Thilo et Schultz, ce qui démontre que la méthode utilisée peut fournir des résultats cohérents. D'autre part, nous avons ainsi déterminé un ordre de grandeur de la chaleur de réaction car la constante A vaut Q : R d'où Q = 25 $\mathrm{kcal\text{-}moles^{-1}}$.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) E. Thilo et I. Schulz, *Z. anorg. alleg. Chem.*, 265, 1951, p. 201-208.

(2) S. Miñar, d'après V. Cŭpr, S. Miñar, V. Kleinchwater et J. Pukryl, *Prãce brn. Z. aklčeskosl. Akad. Věd.*, 29, n° 1, 1957, p. 19-39.

(3) Mc Garvey et P. G. Chamberlain, Rapport n° 1633, U. S. Department of Commerce, 1954.

(4) H. T. Heal et H. Mikura, *Metal Treatment*, Autumn 1950, p. 129-135.

(5) H. Gervais et Ch. Legrand, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 82, nos 4-6, 1959, p. XL.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la détermination quantitative de l'yttrium par spectrométrie de rayons X.* Note (*) de MM. **Charles Legrand** et **Jean Loriers**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les méthodes proposées varient selon la quantité d'yttrium présent dans le mélange. L'emploi des solutions diluées s'impose pour les fortes teneurs, tandis que la méthode de l'étalon interne (Sr) est plus indiquée pour les faibles pourcentages; on montre l'avantage de la méthode de coprécipitation pour obtenir des mélanges homogènes.

Le dosage de l'yttrium dans les mélanges de terres rares est difficile à réaliser par les méthodes chimiques, qui impliquent des séparations longues et délicates. D'autre part, dans le cas de la spectrographie, qui est la méthode physique la plus sensible, l'association des terres rares à l'yttrium conduit à des clichés dont le dépouillement, en vue de l'analyse quantitative, est compliqué.

L'intérêt de l'analyse au moyen de la spectrométrie des rayons X réside dans le gain de temps considérable obtenu par la simplification des opérations chimiques.

Avec les rayons X, l'excitation de la raie K_α de l'yttrium permet des mesures faciles et précises en raison de l'éloignement de cette raie (0,831 Å) des raies L caractéristiques des terres rares. Les difficultés proviennent de l'éventuelle complexité du milieu où se trouve l'élément. On sait que l'intensité de la raie excitée dépend d'un effet de matrice qui provient d'une absorption différentielle des rayonnements primaire et secondaire dans les divers constituants de l'échantillon. Les terres rares qui accompagnent l'yttrium ont des numéros atomiques qui varient de 57 pour le lanthane à 71 pour le lutécium. Pour apprécier l'effet de matrice qui en résulte, nous avons préparé trois séries de mélanges d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 en proportions croissantes avec les oxydes Nd_2O_3, Gd_2O_3 et Yb_2O_3. Le nombre atomique de l'élément essentiel de la matrice croit de 4 unités en passant du ^{60}Nd au ^{64}Gd et de 6 en atteignant le ^{70}Yb. Les mélanges ont été obtenus par coprécipitation à l'état d'oxalate en milieu acide à partir des solutions des chlorures correspondants. La coprécipitation permet en effet d'obtenir des mélanges parfaitement homogènes, les oxalates d'yttrium et des lanthanides formant dans ces conditions des cristaux mixtes qui donnent après calcination des oxydes syncristallisés en toutes proportions. Toutes les méthodes développées récemment ([1]) tendent à l'obtention d'une homogénéité aussi parfaite que possible; la coprécipitation apparaît comme une méthode intéressante, trop négligée jusqu'ici, pour fournir des mélanges homogènes de granulométrie fine.

La figure 1 montre qu'à l'état coprécipité, les courbes d'étalonnage sont clairement décalées l'une par rapport aux autres et d'une manière

conforme aux prévisions théoriques. Il serait donc impossible d'espérer un dosage de l'yttrium sans tenir compte de la composition de la matrice; les cas qui offriraient quelque garantie relativement à cette constance de composition seraient peu nombreux, aussi semble-t-il préférable de s'affranchir de cet effet de matrice en recourant :

1° à la méthode de l'étalon interne;

2° aux méthodes de dilution.

1° *Avec étalon interne.* — Notre choix s'est porté sur l'élément voisin le ^{38}Sr, élément que d'autres expérimentateurs (2) ont déjà utilisé en soulignant l'intérêt de sa proximité avec l'yttrium. Dans le cas du stron-

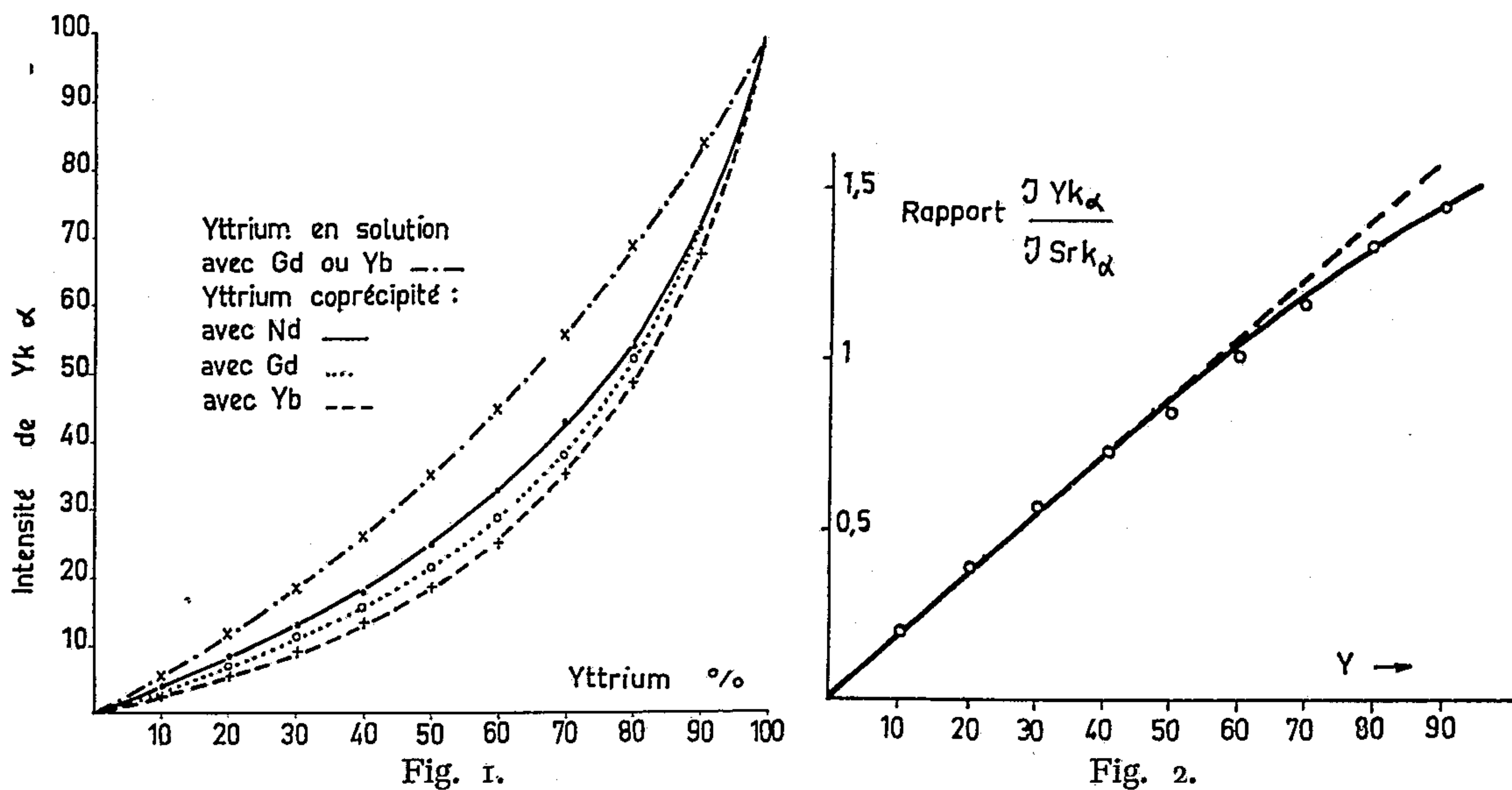


Fig. 1. Fig. 2.

tium, la coprécipitation quantitative s'obtient en employant l'oxalate d'ammonium en milieu neutre. La figure 2 montre que pour des teneurs en yttrium inférieures à 50 %, on obtient une bonne linéarité entre le rapport des intensités des raies K_α relatives à l'yttrium et au strontium, et la proportion d'yttrium. Un certain fléchissement de la courbe se manifeste pour les fortes teneurs en yttrium, ce qui signifie que l'intensité de SrK_α augmente quand la proportion d'yttrium croît dans le mélange auquel l'étalon interne est ajouté en quantité constante. La considération des longueurs d'onde excitées et des discontinuités d'absorption

	K_α (Å).	K_β (Å).	Discontinuité K (Å).
^{38}Sr	0,877	0,783	0,770
^{39}Y	0,831	0,740	0,727

montre que la raie K_β de l'yttrium est susceptible d'exciter les raies K du strontium et cette excitation supplémentaire devient sensible quand la proportion d'yttrium est importante.

2° *Par dilution.* — Les mélanges précédents ont été mis en solution nitrique et les courbes d'étalonnage ont été tracées avec des teneurs de mélange de 28,8, 14,4 et 7,2 g/l. On observe que pour une dilution donnée, les courbes relatives au néodyme, au gadolinium et à l'ytterbium sont pratiquement confondues. En outre, à mesure que croît la dilution, les courbes se rapprochent de la droite idéale, diagonale du diagramme : sur la figure 1, on a reproduit, à côté des courbes d'étalonnage relatives aux oxydes coprécipités, la courbe commune au néodyme, au gadolinium et à l'ytterbium, avec une dilution de 7,2 g/l.

Un facteur favorable à noter est la faible hauteur du fond continu dû à la diffusion de l'eau. L'appareillage employé comportait un compteur Geiger-Müller. Avec un compteur à scintillations et un discriminateur de hauteur des impulsions, le rapport signal-fond serait sûrement encore amélioré, et par conséquent, il serait possible de travailler avec des dilutions suffisamment élevées pour que la courbe d'étalonnage soit parfaitement linéaire.

Il ressort de ce qui précède que la détermination quantitative de l'yttrium en présence des terres rares, s'il est présent en forte teneur, gagne à être opérée en solution. Pour des comptages suffisants, une précision relative de 1 % peut être obtenue pour des proportions d'yttrium supérieures à 50 %. Pour des teneurs plus faibles, la méthode de l'étalon interne permet de retrouver cette précision. Enfin pour les très faibles proportions d'yttrium (< 1 %) la détermination directe peut être employée; les courbes d'étalonnage dans ce domaine restreint sont des droites dont le coefficient angulaire dépend de la matrice; la connaissance approximative de la composition de cette matrice suffit à choisir le coefficient angulaire qui varie dans des limites assez faibles.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) F. Claisse, *Norelco Reporter*, 4, 1957, p. 3.
(2) R. H. Heidel et V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 176.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S.,*
Laboratoire des Terres Rares du C. N. R. S.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du tétrabromure de carbone sur l'anhydride tungstique.* Note de MM. **Michel Pouraud** et **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude de l'action du tétrabromure de carbone sur l'anhydride tungstique a permis de préparer aisément les oxybromures : WO_2Br_2 et $WOBr_4$ ainsi que l'hexabromure WBr_6.

L'action du tétrabromure de carbone sur les oxydes d'uranium [1], de niobium, de tantale [2] et de bismuth [3] a déjà fait l'objet de travaux antérieurs. Les bromures ou oxybromures ainsi préparés ont montré l'intérêt qu'il y avait à poursuivre cette étude et les résultats obtenus avec l'anhydride tungstique font l'objet de cette Note.

Il importe, tout d'abord, de préciser que nous avons opéré dans les conditions précédemment décrites [2], [3], c'est-à-dire en tube scellé sous vide, à 200°. Les durées de chauffage sont, dans le cas présent, relativement courtes. Cependant, bien que ces réactions s'effectuent en quelques heures, la température de 200° a toujours été maintenue pendant 24 h au minimum. D'autre part, en raison de l'hydrolyse très rapide des composés formés, il a été nécessaire, en fin d'opération, d'effectuer les pesées en présence d'air soigneusement déshydraté par l'anhydride phosphorique. Les analyses ont comporté les dosages de tungstène et de brome sur des parties aliquotes d'une solution résultant de l'attaque des halogénures ou oxyhalogénures par l'ammoniaque 4 N. Le tungstène a été déterminé par évaporation de la solution en milieu nitrique et pesée de l'anhydride tungstique après calcination à 400°; et le brome, par la méthode de Charpentier-Volhard ou par gravimétrie à l'état de AgBr en tenant compte de l'anhydride tungstique qui précipite en milieu nitrique.

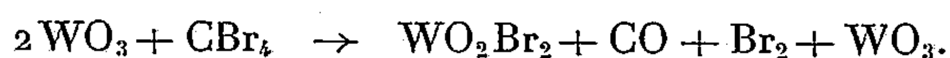
Notre étude a été effectuée sur des mélanges de concentrations variables en tétrabromure de carbone tels que :

$$\text{(I)} \quad 2\,WO_3 + CBr_4,$$
$$\text{(II)} \quad WO_3 + CBr_4,$$
$$\text{(III)} \quad WO_3 + 3\,CBr_4,$$
$$\text{(IV)} \quad WO_3 + 5\,CBr_4.$$

En outre, quelques essais à partir de mélanges de composition comprise entre celles de (II) et (III) ont conduit à des résultats intermédiaires qu'il n'est pas nécessaire de rapporter. Nous avons pu expliquer les phénomènes observés en considérant plusieurs facteurs : le volume et la composition des gaz formés, le poids et la nature des corps solides résiduels. Certaines des valeurs trouvées sont réunies dans le tableau I.

La réaction (I) donne uniquement naissance à l'oxybromure WO_2Br_2, mais l'équation représentée sur le tableau est insuffisante pour expliquer

cette formation puisque le mélange gazeux renferme 47,6 % d'oxyde de carbone. De plus la présence d'anhydride tungstique en excès (de l'ordre de 28 %) et la formation de brome libre permettent d'envisager la réaction secondaire suivante :



$$2\,WO_3 + CBr_4 \rightarrow WO_2Br_2 + CO + Br_2 + WO_3.$$

Il semble que celle-ci se produise en raison d'une diminution de la pression partielle du tétrabromure de carbone au cours des opérations qui ont été effectuées dans des tubes scellés sensiblement de même volume.

TABLEAU I.

	Composition centésimale des gaz recueillis. CO_2. Calc.	CO_2. Tr.	CO. Calc.	CO. Tr.
(I) $2\,WO_3 + CBr_4 \rightarrow 2\,WO_2Br_2 + CO_2$	100	52,4	0	47,6
(II) $WO_3 + 3\,CBr_4 \rightarrow WOBr_4 + 2\,CO + 2\,Br_2$	0	0	100	100
(IV) $WO_3 + 5\,CBr_4 \rightarrow WBr_6 + 3\,CO + 3\,Br_2$	0	0	100	100

	Composition centésimale moléculaire du résidu solide. WO_2Br_2. Calc.	WO_2Br_2. Tr.	$WOBr_4$. Calc.	$WOBr_4$. Tr.	WBr_6. Calc.	WBr_6. Tr.
(I) $2\,WO_3 + CBr_4 \rightarrow 2\,WO_2Br_2 + CO_2$	100	72	-	-	-	-
(II) $WO_3 + 3\,CBr_4 \rightarrow WOBr_4 + 2\,CO + 2\,Br_2$	-	-	100	99,3	-	-
(IV) $WO_3 + 5\,CBr_4 \rightarrow WBr_6 + 3\,CO + 3\,Br_2$	-	-	-	-	100	97,6

La réaction (III) s'est effectuée comme si nous avions



$$WO_3 + 2\,CBr_4 \rightarrow WOBr_4 + 2\,CO + 2\,Br_2.$$

L'oxytétrabromure de tungstène se présente sous forme de cristaux noirs en aiguilles pouvant atteindre 1 cm de longueur, sublimable à 200° ($WOBr_4$, calculé %, W 35,40; Br 61,52; trouvé %, W 36,30-35,62; Br 60,86-61,25). Mais en fait l'expérience a montré qu'il est nécessaire d'utiliser un excès de CBr_4 pour que la transformation de WO_3 en $WOBr_4$ soit quantitative. On peut admettre là encore que la pression partielle du tétrabromure de carbone joue un rôle prépondérant. Cette hypothèse est également en accord avec les résultats obtenus dans la réaction (IV), qui est équilibrée selon l'équation suivante :



$$WO_3 + 3\,CBr_4 = WBr_6 + 3\,CO + 3\,Br_2.$$

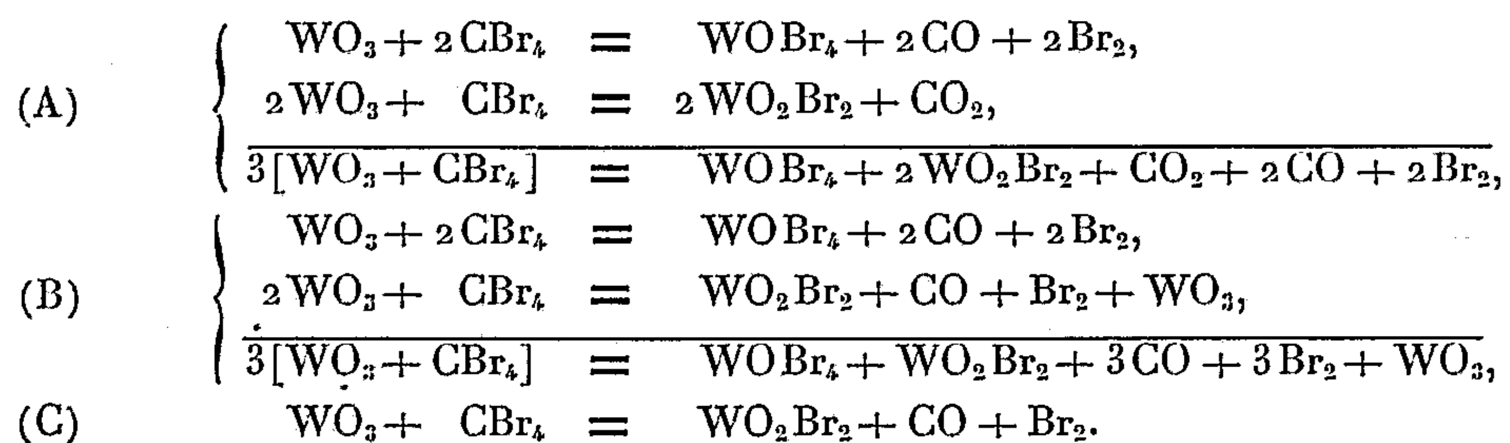
D'ailleurs dans le cas des mélanges (III) et (IV) nous avons retrouvé en fin d'opération l'excès correspondant de tétrabromure introduit.

De la sorte il est possible d'expliquer la complexité des réactions produites en utilisant des quantités de CBr_4 inférieures vis-à-vis de l'oxyde.

Ainsi avons-nous extrait du tableau ce qui concerne la réaction (II)

pour laquelle nous avons obtenu les résultats suivants : CO_2, 17,4 %; CO, 82,6 %; WO_2Br_2, 66,2 %; $WOBr_4$, 22 %; WO_3 non réagi, 11,8 %.

Dans ce cas le tétrabromure de carbone a intégralement réagi puisqu'on retrouve la totalité du carbone sous forme d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone. Par contre, il reste un excès d'anhydride tungstique, c'est donc que la réaction a nécessité une quantité de CBr_4 supérieure à celle qui était prévue. Puisque ce mélange équimoléculaire donne lieu à la formation, non seulement de dioxydibromure, mais aussi d'oxytétrabromure de tungstène, on peut expliquer la présence de ce dernier en faisant intervenir plusieurs réactions citées plus haut dont la somme représente le mélange équimoléculaire envisagé



$$(A)\quad \left\{\begin{array}{lcl} WO_3 + 2\,CBr_4 & = & WOBr_4 + 2\,CO + 2\,Br_2, \\ 2\,WO_3 + CBr_4 & = & 2\,WO_2Br_2 + CO_2, \\ \hline 3[WO_3 + CBr_4] & = & WOBr_4 + 2\,WO_2Br_2 + CO_2 + 2\,CO + 2\,Br_2, \end{array}\right.$$

$$(B)\quad \left\{\begin{array}{lcl} WO_3 + 2\,CBr_4 & = & WOBr_4 + 2\,CO + 2\,Br_2, \\ 2\,WO_3 + CBr_4 & = & WO_2Br_2 + CO + Br_2 + WO_3, \\ \hline 3[WO_3 + CBr_4] & = & WOBr_4 + WO_2Br_2 + 3\,CO + 3\,Br_2 + WO_3, \end{array}\right.$$

$$(C)\quad WO_3 + CBr_4 = WO_2Br_2 + CO + Br_2.$$

Les réactions (A), (B) et (C) conduisent à la formation de WO_2Br_2, et les réactions (A) et (B) justifient la présence de $WOBr_4$. De plus la présence d'anhydride carbonique répond à la réaction (A), et celle de l'excédent d'anhydride tungstique à la réaction (B).

En conclusion : 1° La connaissance précise de la nature et du volume des gaz formés constitue, particulièrement dans le cas présent, un facteur important pour la compréhension des phénomènes observés.

2° Les réactions envisagées permettent de préparer les oxybromures de tungstène WO_2Br_2 et $WOBr_4$ ainsi que l'hexabromure WBr_6.

3° Malgré les grandes variations du rapport CBr_4/WO_3 la valence du tungstène dans les composés obtenus s'est maintenue égale à 6 dans tous les cas.

(1) J. Prigent, *Thèse Doct. Sciences physiques*, Rennes, 1957.
(2) M. Chaigneau, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3173.
(3) M. Pouraud et M. Chaigneau, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2207.

(Laboratoire de Chimie minérale et Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et la morphologie des germes d'oxyde cuivreux formés par oxydation ménagée du cuivre.* Note (*) de Mme **Yvette Bouillon-Nyssen** (1), MM. **Florent Bouillon** et **Jacques Stevens**, transmise par M. Jean Timmermans.

Les travaux de Grønlund (2) ont permis de démontrer l'existence du phénomène de germination (3) au cours de l'oxydation ménagée du cuivre.

L'allure du phénomène dépend de la température et de la pression (4), elle est également liée à la structure du métal (4), (5), (6).

Il est évident que la détermination de la structure interne et de la morphologie fine des germes doit permettre de préciser le mécanisme de cette croissance discontinue de l'oxyde. La diffraction et la microscopie électronique semblent être les méthodes les mieux adaptées à la résolution de ce problème, à condition de pouvoir isoler l'oxyde formé de son support métallique.

En effet, les examens par transmission permettent actuellement de caractériser avec précision la structure d'éléments de surface de l'ordre de 1 μ^2 (appareil Hitachi HU 10). Il est donc possible *a priori* d'examiner chaque germe en particulier. Nous les avons isolés de leur support métallique par la méthode électrolytique d'Evans (7), convenablement adaptée, dont la validité a été démontrée dans le cas des films continus par Gulbransen (8), Bouillon (9) et Gwathmey (10). Les couches d'oxyde à germes peuvent se décoller et être recueillies sans l'intervention de films plastiques.

Tous nos essais ont montré que les germes ne subissaient aucune modification, les répliques avant et après décollement étaient identiques. Les résultats qui sont présentés dans la figure 1 *a*, *b*, *c*, *d* (11) ont été obtenus à partir de cuivre oxydé à 500° C sous une pression de $3{,}3.10^{-4}$ mm Hg d'oxygène pur. Ils sont pratiquement indépendants de la nature du métal qu'il s'agisse de cuivre O. F. H. C. purifié et recristallisé par chauffage à 1 000° C sous une pression partielle d'oxygène inférieure à 10^{-6} mm Hg ou de cuivre ASR 99,999 traité de la même manière. Tous nos échantillons sont constitués de plusieurs cristaux d'orientation aisément déterminable par rayons X.

Ils sont soigneusement polis électrolytiquement (12) et soumis à un traitement thermique sous hydrogène, ou sous vide, ou en atmosphère inerte (2), (10) avant d'être oxydés.

On constate immédiatement que la forme des germes dépend de l'orientation du cristal oxydé (*fig.* 1 *a*, *b*) comme l'ont d'ailleurs montré les travaux antérieurs (2), (5), (6).

Remarquons, que si la forme extérieure de ces germes est parfois relativement simple, ils n'en présentent pas moins une géométrie interne assez compliquée (*fig.* 1 *a*).

Entre les germes, on constate la présence d'un film continu beaucoup plus mince et donc beaucoup plus fragile; c'est ce qui explique sa destruction partielle. L'aspect des diagrammes obtenus par microdiffraction permet aisément de distinguer les germes et les zones intergerme. Les germes ont une structure monocristalline pratiquement parfaite. En effet, les diagrammes de diffraction obtenus par transmission à travers les cristaux d'épaisseur convenable présentent systématiquement des lignes de Kikuchi parfaitement nettes (*fig.* 1 *f*). Ceci confirme d'ailleurs la validité de la méthode de décollement, et montre qu'elle peut se faire sans distorsion notable.

Les films intergerme, par contre, ont une structure beaucoup moins parfaite; ils sont polycristallins mais nettement orientés par rapport au métal. L'aspect microscopique et l'allure des diagrammes de diffraction électronique des régions intergerme sont pratiquement identiques à celles des « films continus » d'épaisseur à peu près similaire.

Ils ont cette même structure polycristalline orientée qu'on observe aussi bien sur les films formés sur du cuivre monocristallin ([10]), ([13]), ([14]) que polycristallin.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

([1]) Toutes les micrographies électroniques et toutes les diffractions électrouiqnes dont il est question dans cette Note ont été prises par Mme Bouillon-Nyssen, décédée le 23 janvier 1959.

([2]) F. Grønlund et J. Bénard, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 624.

([3]) F. Grønlund, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 660; J. Bénard et J. Bardolle, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 231.

([4]) J. Bénard, F. Grønlund, J. Oudar et M. Duret, avant-tirage du Colloque de la *Deutsche Bunsen Gesellschaft*, 1958, Bad-Homburg.

([5]) E. Menzel, W. Stössel et C. Menzel-Kopp, *Z. Naturforsch.*, 12, 1957, p. 404.

([6]) J. Bougniot et N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1683.

([7]) U. R. Evans et J. Stockdale, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 2651.

([8]) R. T. Phelps, E. A. Gulbrausen et J. Q. Hickman, *Ind. Eng. Chem. Aval.*, 18, 1946, p. 391.

([9]) F. Bouillon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 60, 1951, p. 337.

([10]) W. W. Harris, F. L. Ball et A. T. Gwathmey, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 574.

([11]) J. Stevens, *Thèse de Doctorat*, Bruxelles, 1959.

([12]) F. Bouillon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 59, 1950, p. 660; F. Bouillon, Y. Bouillon-Nyssen et A. Delplancke, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 65, 1956, p. 245.

([13]) Z. G. Pinsker et L. I. Tatarinova, cité dans *Electron Diffraction*, Z. G. Pinsker Butterworth, 1953, p. 262.

([14]) Y. N. Trehan et A. Goswami, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1956, p. 358.

(*Laboratoire de Chimie analytique et minérale, Université Libre de Bruxelles.*)

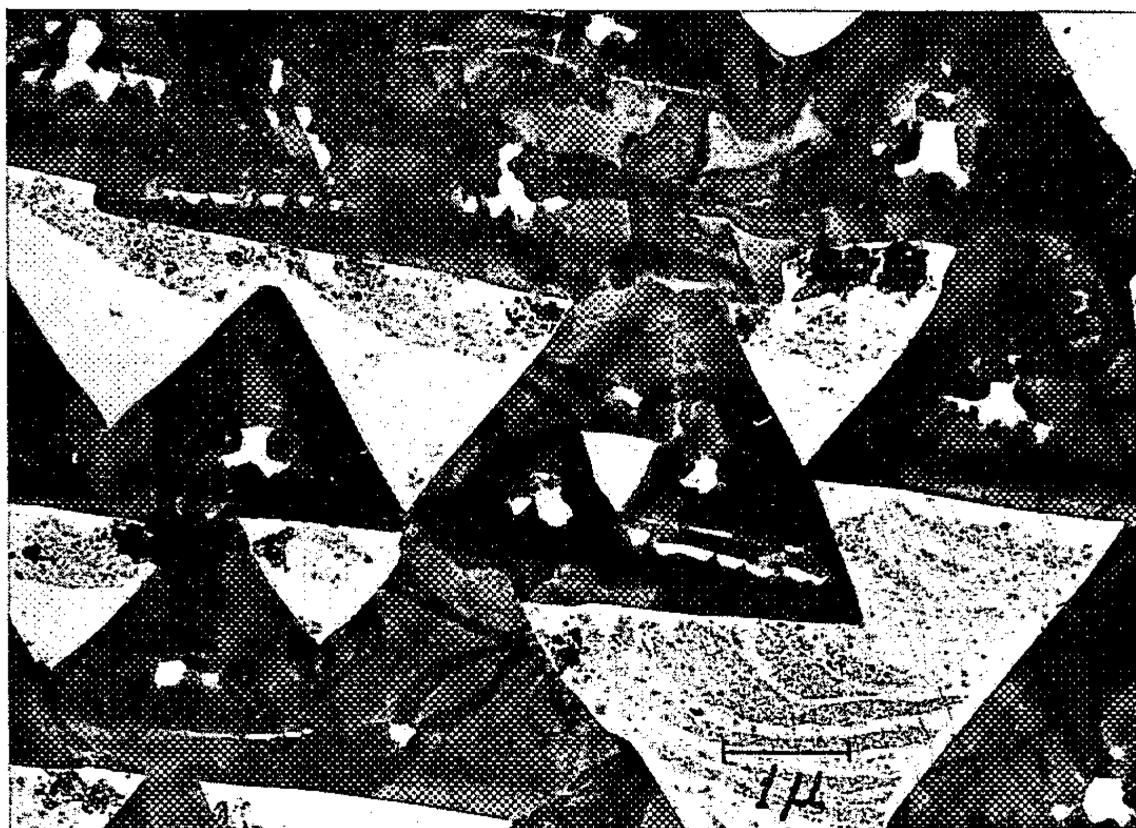


Fig. 1 *a*. — 500° C. $PO_2 = 3{,}3 . 10^{-4}$ mm Hg. 15 mn.

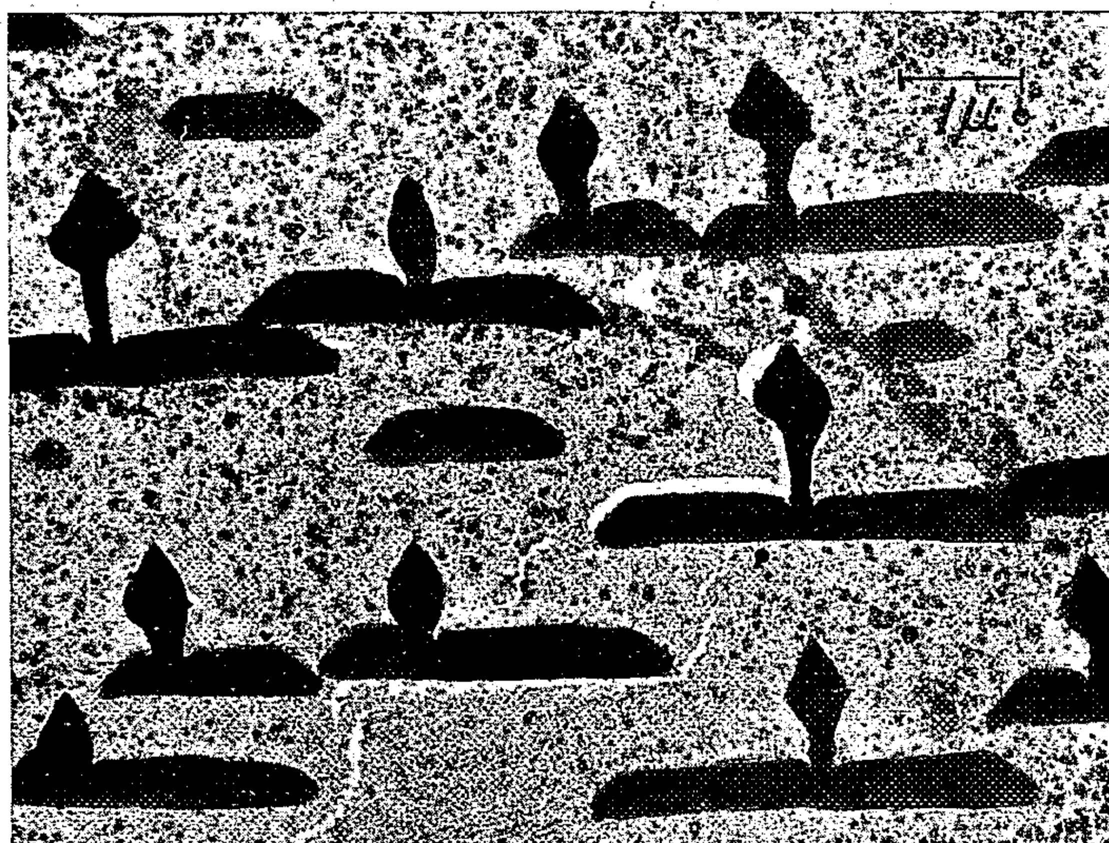
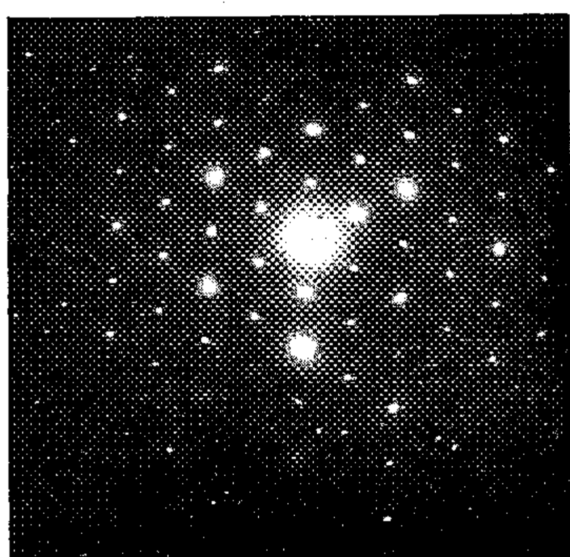
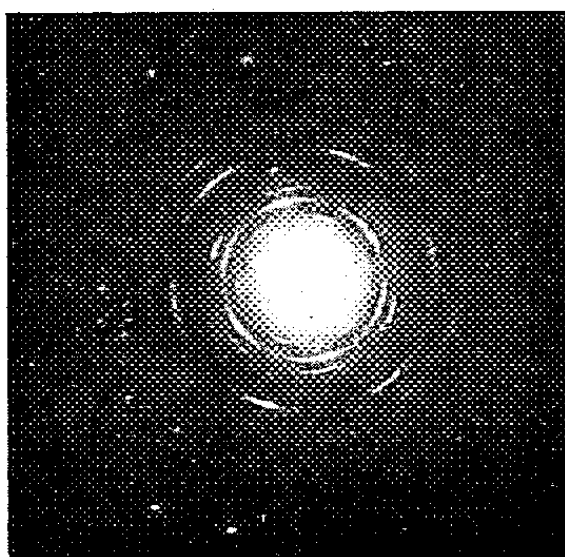


Fig. 1 *b*. — 500° C. $PO_2 = 3{,}3 . 10^{-4}$ mm Hg. Orientation différente.





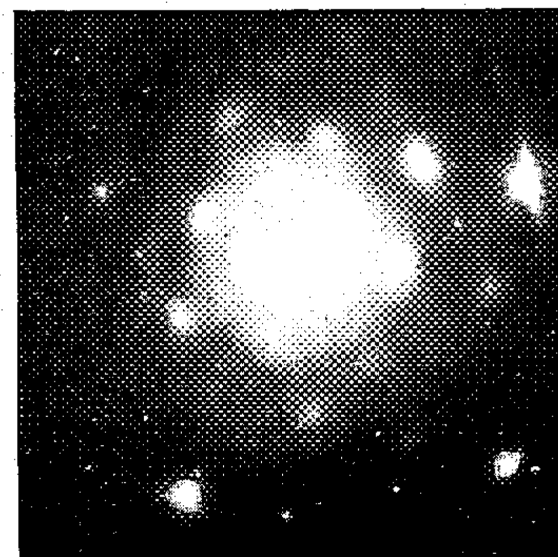


Fig. 1 *c*. Fig. 1 *d*. Fig. 1 *f*.

Fig. 1 *c*. — Microdiffraction dans un triangle de la figure 1 *a*.
Plan (111) de l'oxyde // au métal.

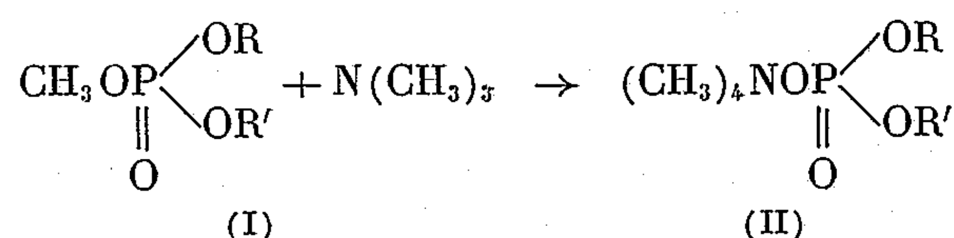
Fig. 1 *d*. — Microdiffraction dans le fond continu intergerme.

Fig. 1 *f*. — Microdiffraction dans un germe plus épais formé à 725° C, $PO_2 = 2 . 10^{-4}$ mm Hg. 5 mn.

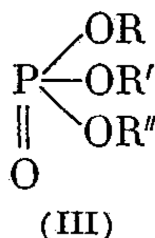
CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des triesters mixtes de l'acide orthophosphorique.* Note de MM. **Jean Cheymol**, **Pierre Chabrier**, **Mohamed Selim** et **Pierre Leduc**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une nouvelle méthode de préparation des triesters mixtes de l'acide orthophosphorique basée sur la substitution d'un groupement « méthyle » par un autre radical en passant par un sel de tétraméthylammonium. La même réaction pouvant être effectuée autant de fois qu'il existe de groupements « méthyles » dans le triester utilisé.

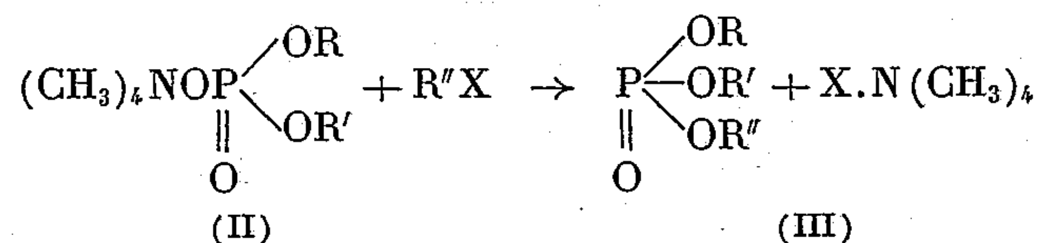
Dans des Notes précédentes [1], [2], nous avons indiqué une nouvelle méthode de préparation des diesters de l'acide orthophosphorique à partir des phosphates de tétraméthylammonium (II) obtenus par addition de triméthylamine aux triesters orthophosphoriques renfermant au moins un radical méthyle (I).



Dans cette Note, nous indiquerons une autre propriété des phosphates de tétraméthylammonium (II), permettant l'obtention des triesters mixtes de l'acide orthophosphorique (III).



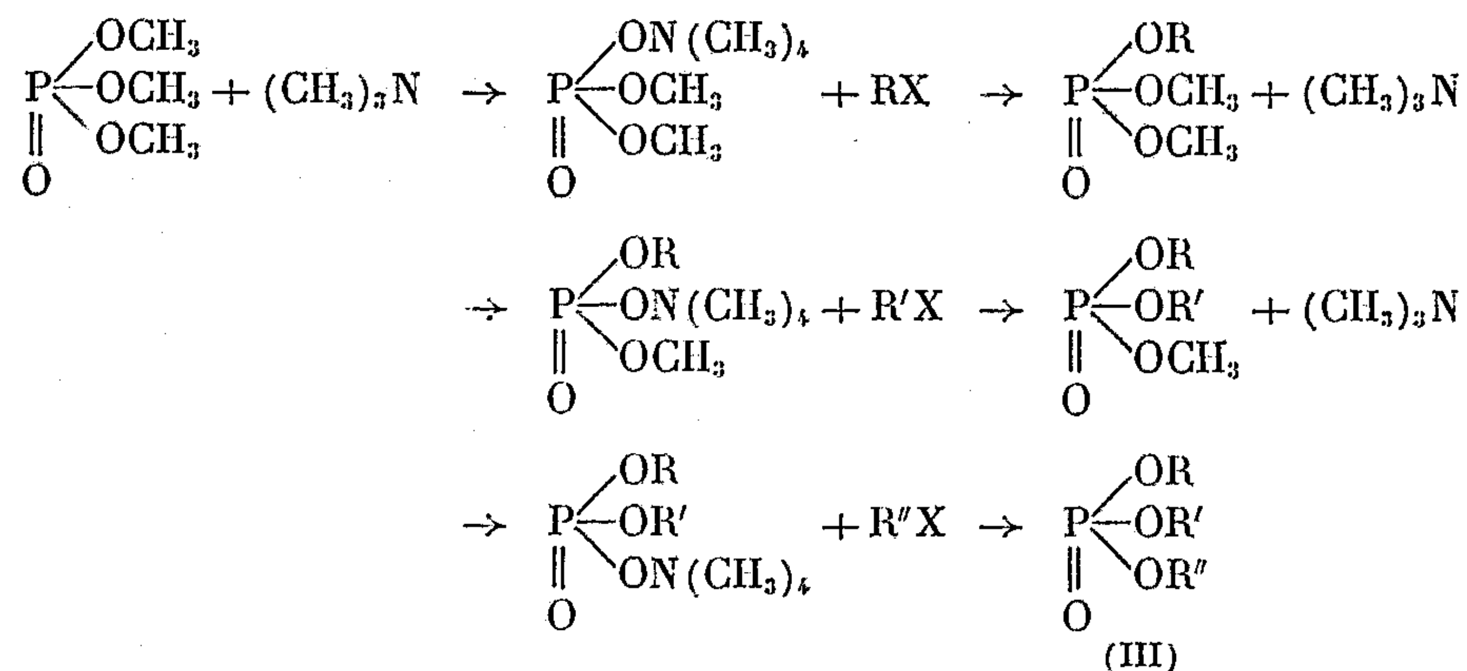
Cette propriété est l'aptitude des phosphates de tétraméthylammonium (II) à réagir à chaud, en milieu butanol-toluène ou en milieu éthanol, sur les halogénures d'alcoyle selon la réaction de double décomposition :



Si l'on utilise un bromure d'alcoyle, le bromure de tétraméthylammonium formé, insoluble dans le milieu réactionnel, est séparé par filtration. Les solvants sont chassés du filtrat par évaporation, le triester est extrait à l'éther et distillé sous vide.

Si R ou R′ est un groupement « méthyle », les mêmes réactions peuvent se produire à nouveau. Ainsi le triméthylphosphate peut conduire à un

dérivé trisubstitué mixte (III) quelconque selon les réactions suivantes :



A titre d'exemple, nous indiquerons la préparation de l'éthylpropylbutylphosphate à partir du triméthylphosphate et nous donnerons la liste des nouveaux triesters ainsi préparés.

Diméthylphosphate de tétraméthylammonium obtenu par action du triméthylphosphate sur la triméthylamine en solution acétonique. F 215°; Rdt > 95 %.

Diméthylpropylphosphate obtenu par action du bromure de propyle sur le diméthylphosphate de tétraméthylammonium en milieu éthanol. $É_{14}$ 98°; Rdt 70 %.

Méthylpropylphosphate de tétraméthylammonium obtenu par action du diméthylpropylphosphate sur la triméthylamine en solution acétonique. F 157°; Rdt 95 %.

Méthyléthylpropylphosphate obtenu par action du bromure d'éthyle sur le méthylpropylphosphate de tétraméthylammonium en milieu éthanol. $É_{14}$ 102°; Rdt 50 %.

Éthylpropylphosphate de tétraméthylammonium obtenu par action du méthyléthylpropylphosphate sur la triméthylamine en solution acétonique. F 168°; Rdt 70 %.

Éthylpropylbutylphosphate obtenu par action du bromure de butyle sur l'éthylpropylphosphate de tétraméthylammonium en milieu éthanol. $É_{0,05}$ 70°; Rdt 50 %.

Le rendement de l'opération, calculé à partir de triméthylphosphate, se situe au voisinage de 10 %.

Triesters préparés à partir du triméthylphosphate.

$PO_4(R), (R'), (R'')$.

R.	R'.	R''.	É (°C/mm).	R.	R'.	R''.	É (°C/mm).
CH_3	CH_3	C_2H_5	$87/_{15}$	CH_3	C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	$107/_{0,05}$
CH_3	CH_3	C_3H_7	$98/_{14}$	CH_3	C_3H_7	C_4H_9	$73/_{0,08}$
CH_3	CH_3	C_4H_9	$107/_{15}$	CH_3	C_3H_7	$CH_2C_6H_5$	$126/_{0,08}$
CH_3	C_2H_5	C_3H_7	$102/_{15}$	CH_3	C_4H_9	$CH_2C_6H_5$	$122/_{0,05}$
CH_3	C_2H_5	C_4H_9	$71/_{0,1}$	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9	$70/_{0,05}$

Dans des prochaines publications, nous indiquerons de nouvelles applications de cette réaction de double décomposition.

(1) P. CHABRIER et M. SELIM, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2730.

(2) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, M. SELIM et P. LEDUC, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1240.

(*Laboratoire de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude par les neutrons de la texture de barreaux d'uranium bruts de filage en phase α.* Note (*) de Mme **Jacqueline Laniesse**, MM. **Marcel Englander** et **Pierre Mériel**, présentée par M. Francis Perrin.

La méthode utilisée a permis d'obtenir d'une manière plus rapide que par diffraction de rayons X, des résultats statistiques sur la texture d'un échantillon d'uranium filé en phase α.

Les neutrons présentent sur les rayons X l'avantage d'être peu absorbés — sauf cas exceptionnels — par les corps constitués d'atomes de nombre atomique élevé. Cette propriété a déjà été mise à profit pour étudier la

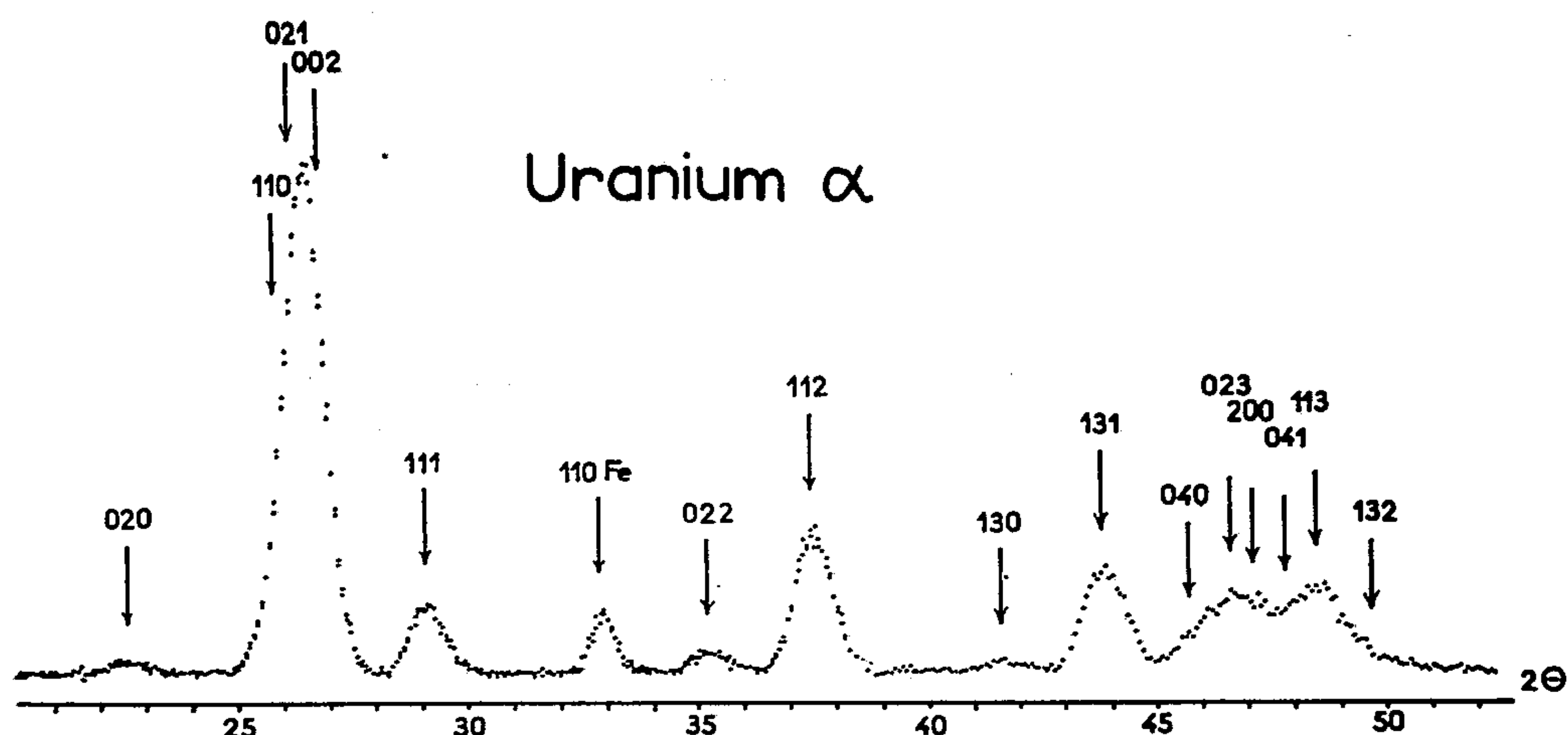


Fig. 1. — Spectre d'un échantillon traité sans texture marquée.

texture de fils de tungstène recuits au moyen de la diffraction des neutrons [1]. Nous avons appliqué cette méthode à l'analyse de la texture de barreaux d'uranium : des cristallites, en nombre supérieur de quelques puissances de 10 à celui mis en jeu aux rayons X, participent à la diffusion, et l'on peut alors obtenir en une seule série d'essais une image statistiquement correcte de la texture.

L'échantillon a la forme d'un cylindre de 5,4 ml de volume; son axe, perpendiculaire à la direction de filage de la barre, coïncide avec l'axe d'un faisceau de neutrons monocinétiques ($\lambda = 1{,}143$ Å). Les neutrons diffusés sont reçus par un compteur BF_3 qui décrit, dans le plan horizontal passant par l'axe du faisceau, un cercle centré sur l'échantillon.

Sur le spectre de diffraction d'un échantillon sans texture marquée (*fig.* 1), on observe que les raies 111, 112 et 131, sont nettement séparées, ainsi que les raies moins intenses 020, 022 et 130. Sur un échantillon brut de filage en phase α, on étudie ensuite la variation de l'intensité de quelques-

unes de ces raies en fonction de l'angle de l'axe de filage avec la verticale, l'axe de filage tournant dans le plan vertical normal au faisceau de neutrons incidents. On peut alors reconstituer le diagramme, analogue à un diagramme de fibre, qu'aurait enregistré une plaque sensible aux neutrons placée normalement au faisceau incident (*fig.* 2). De la position des maxi-

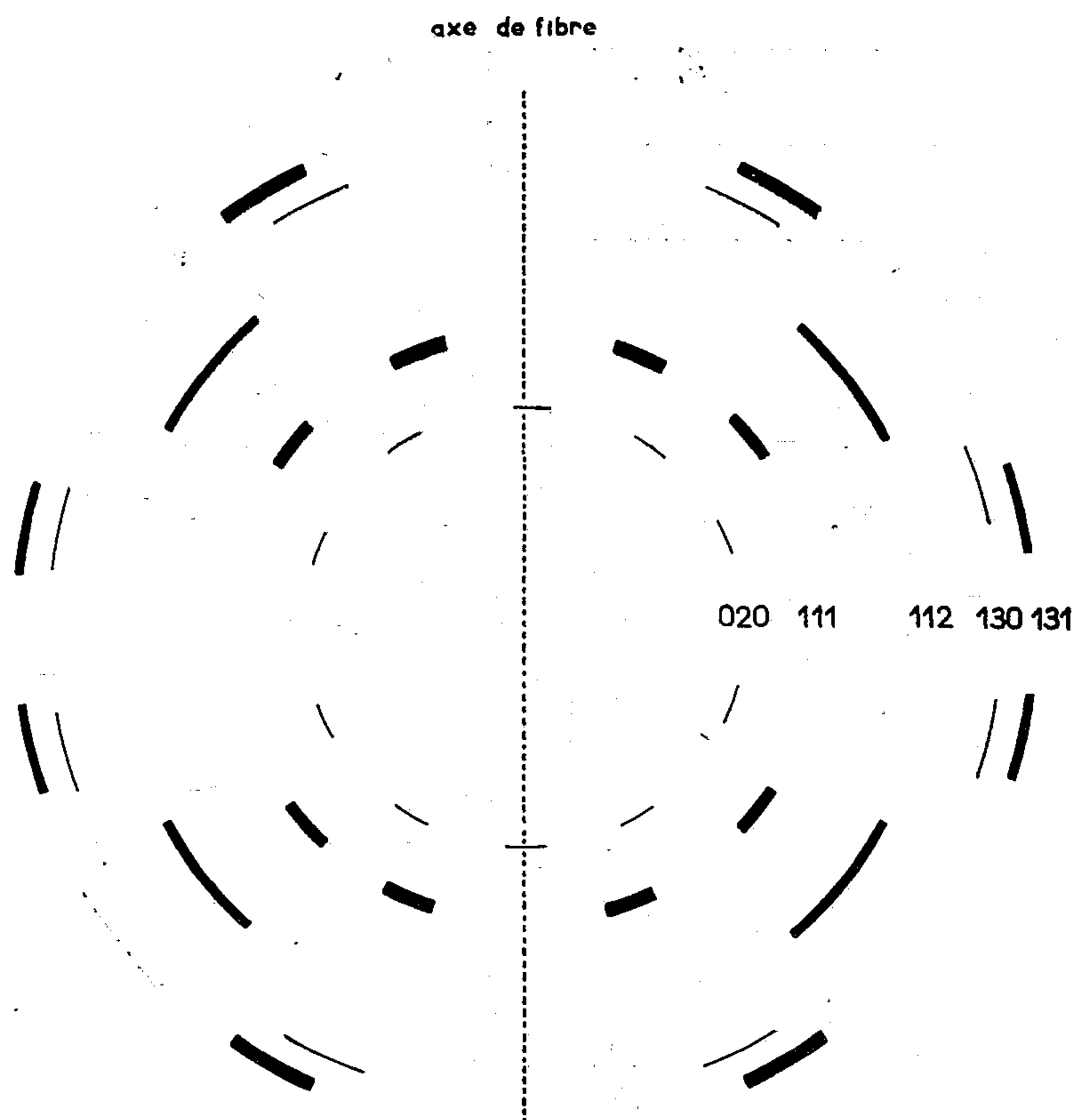


Fig. 2. — Diagramme qu'aurait enregistré une plaque sensible aux neutrons placée normalement au faisceau incident.

mums d'intensité sur chaque anneau, il est possible de déduire la direction cristalline qui tend à s'orienter parallèlement à l'axe de fibre. On trouve que cette direction est très voisine de la direction 110 du réseau polaire.

Le tableau I donne la correspondance entre les angles φ_{hkl} mesurés et calculés en prenant (110) comme direction de l'axe de fibre, φ_{hkl} étant l'angle de l'axe de fibre avec une direction $\vec{R}_{hkl}$ du réseau polaire. Ce tableau permet d'expliquer la largeur anormale des pics de la réflexion 112. Seuls restent inexpliqués deux maximums secondaires de la réflexion faible 020. Si l'on tient compte du fait que la barre a été filée à 600° C avec 10,5 pour rapport de filage, ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus, plus malaisément, aux rayons X [2], [3].

TABLEAU I.

hkl.	φ_{0hkl} calc. (°)	φ_{0hkl} exp. (°)
		11
020		34
	64	67,5
111	27,5	26
	57	52
112	46	54,5
	64,5	
130	29,5	33
	81,5	76,5
131	34	37
	82	78

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) R. A. SWALIN et A. H. GEISLER, *J. Metals*, 8, nº 10, 1956, sect. II, p. 1259.

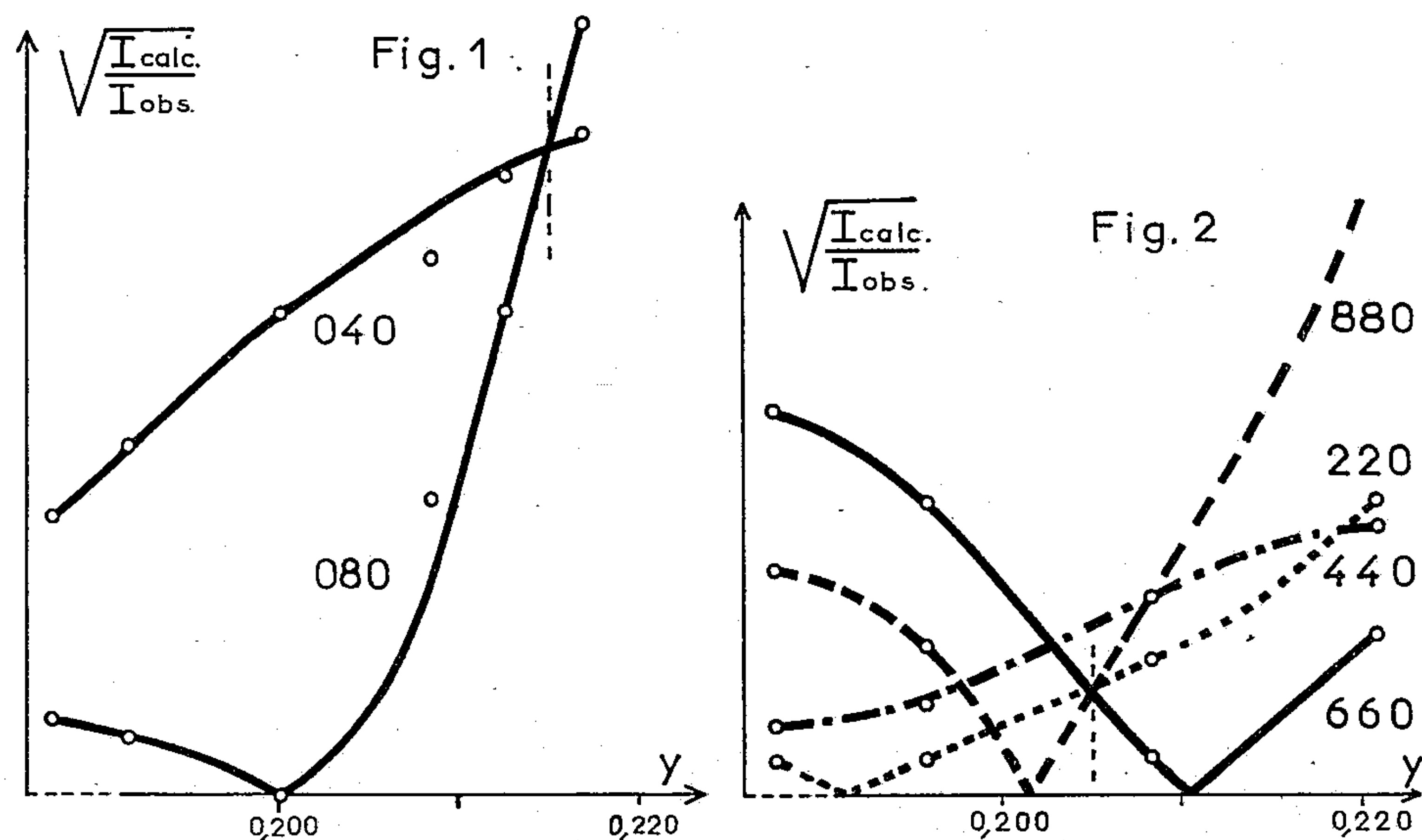
(2) L. K. JETTER, C. J. MC HARGUE et R. O. WILLIAMS, *J. Appl. Phys.*, 27, nº 4, 1956, p. 368.

(3) G. B. HARRIS, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 113.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure cristalline du permanganate de baryum.* Note (*) de M. **Antoine Hardy**, Mme **Claudia Piekarski** et M. **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Jean Wyart.

$Ba(MnO_4)_2$ appartient au groupe D_{2h}^{24}. avec $a = 14{,}71$, $b = 11{,}86$ et $c = 7{,}39$ Å. Chaque manganèse est au centre d'un tétraèdre d'oxygènes presque régulier. Le motif structural, parallèle à b, comporte deux tétraèdres symétriques par rapport à un baryum. Celui-ci occupe dans la maille les nœuds d'un réseau type diamant.

Aucune étude antérieure ne donne la structure du permanganate de baryum, ni même ses paramètres. Nous n'avons trouvé dans la littérature existante aucune référence à une structure de ce type $A(BX_4)_2$.



Le permanganate de baryum utilisé a été préparé par dismutation du manganate de baryum; il a été recristallisé deux fois. Les cristaux présentent une forme bipyramidale bien développée à huit facettes; ils sont violets comme ceux du permanganate de potassium.

Les mesures goniométriques relatives aux huit faces prises deux à deux donnent les angles suivants : 122°,20, 134°,98 et 76°,92. La construction stéréographique montre la comptabilité de ces valeurs avec un octaèdre orthorhombique. En attribuant aux faces l'indice (111), les rapports des axes sont : $b/a = 0{,}81$ et $c/a = 0{,}49$ à 0,01 près.

Les diagrammes de Laue confirment que les trois axes sont orthogonaux et vérifient leurs rapports. La méthode du cristal tournant donne les paramètres.

La masse spécifique mesurée picnométriquement ($\rho = 3{,}78$ g/ml) et le volume de la maille imposent à celle-ci huit motifs $Ba(MnO_4)_2$.

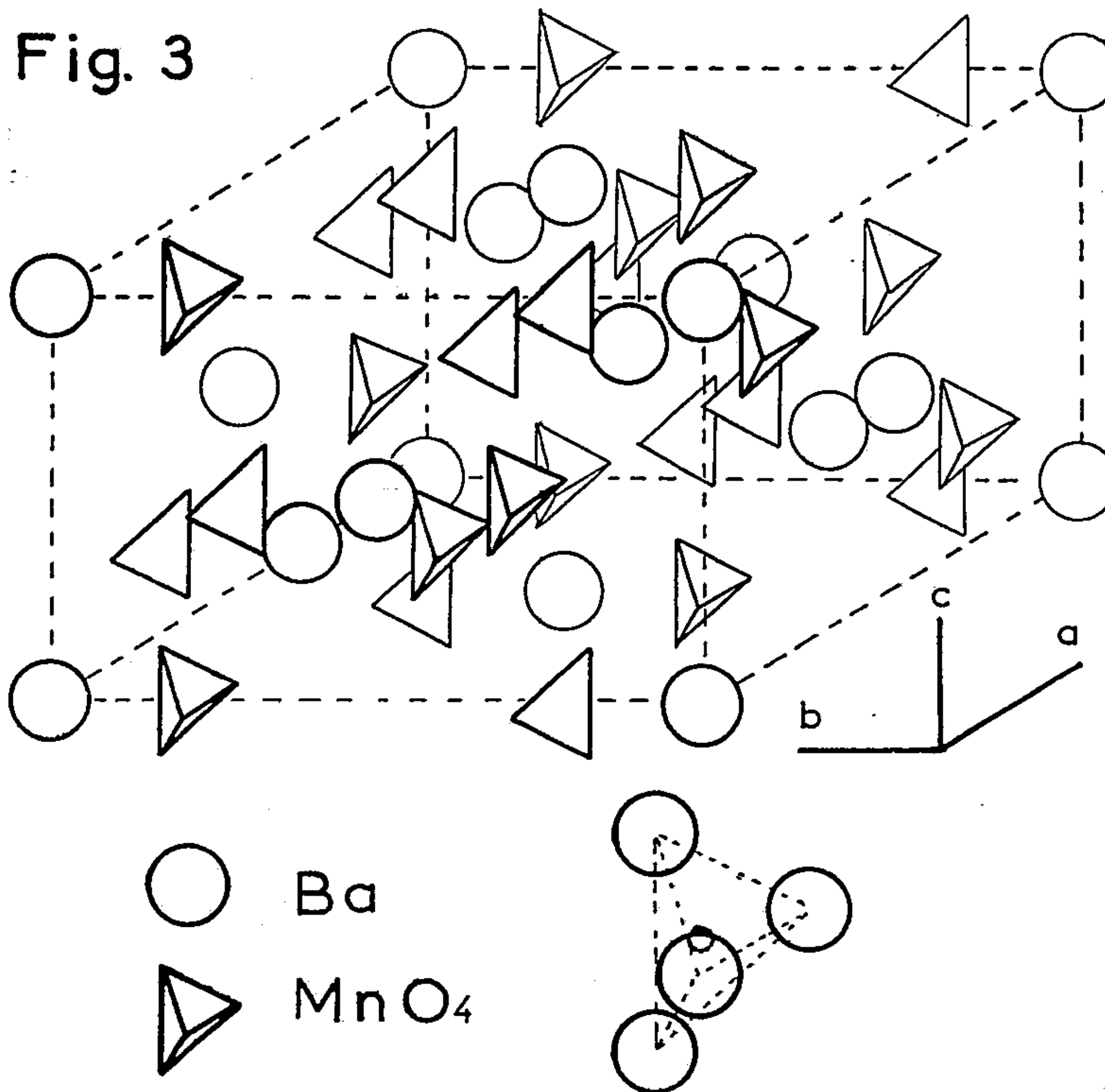
Le groupe d'espace est déterminé sans ambiguïté comme F*ddd*, D_{2h}^{24} par les extinctions systématiques relevées sur les diagrammes de Weissenberg obtenus avec le rayonnement α du fer pour les différentes zones accessibles selon les trois axes. Le spectre de poudre Debye-Scherrer permet de préciser les paramètres à 1 °/₀₀, près :

$$a = 14,71\ \text{Å}, \qquad b = 11,86\ \text{Å}, \qquad c = 7,39\ \text{Å};$$

d'où les rapports des axes :

$$\frac{b}{a} = 0,807, \qquad \frac{c}{a} = 0,502.$$

Des considérations géométriques relatives au nombre d'atomes et à leur encombrement montrent que le baryum occupe en (*a*) une position sans



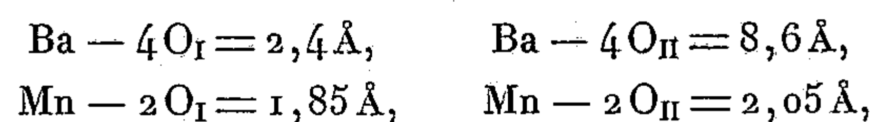
paramètre, les oxygènes : deux groupes de position (*h*) avec $x_1 \# 0$, $y_1 \# 0,128$; $z_1 \# 0,25$; $x_2 \# 0,12$, $y_2 \# 0$, $z_2 \# 0,25$. Les règles spéciales d'extinction imposent au manganèse une position à un seul paramètre : *e*, *f* ou *g*.

Une comparaison préliminaire des intensités observées et de celles calculées ne laisse que la possibilité *f*. La place du manganèse a été précisée par projection axiale de la densité électronique selon les plans (010) (*fig.* 1) et (110) (*fig.* 2) et calcul du facteur de structure au moyen de l'électro-sommateur de Fourier (²). On trouve ainsi $y \# 0,21$.

L'atome de manganèse se situe au centre d'un tétraèdre presque régulier

dont les sommets sont occupés par des oxygènes. Ces tétraèdres sont groupés deux à deux symétriquement par rapport à un atome de baryum selon un motif parallèle à l'axe *b*. Le baryum est au centre d'un prisme orthorhombique formé de huit oxygènes. Chaque oxygène est donc situé au voisinage d'un manganèse et d'un baryum (*fig.* 3).

Les distances interatomiques sont :



$$\mathrm{Ba} - 4\,\mathrm{O_I} = 2{,}4\,\text{Å}, \qquad \mathrm{Ba} - 4\,\mathrm{O_{II}} = 8{,}6\,\text{Å},$$
$$\mathrm{Mn} - 2\,\mathrm{O_I} = 1{,}85\,\text{Å}, \qquad \mathrm{Mn} - 2\,\mathrm{O_{II}} = 2{,}05\,\text{Å},$$

ce qui correspond à deux angles : O-Mn-O' de 144 et 123°.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1, p. 146.

(2) M. TOURNARIE, à publier.

(*Laboratoire de Chimie minérale A de la Faculté des Sciences de Rennes et Commissariat à l'Énergie atomique, Service de Physique des Solides.*)

GÉOLOGIE. — *Paléo-océanographie du Cénomanien nord-pyrénéen à blocs exotiques.* Note de M[me] **Marguerite Rech-Frollo**, présentée par M. Paul Fallot.

Le Cénomanien nord-pyrénéen à blocs exotiques renferme des dépôts littoraux et continentaux formés sous un régime de fortes dénivellations du socle et sous un climat particulier.

Le Cénomanien du versant nord des Pyrénées, de l'Ariège au pays Basque, renferme une curieuse formation qui depuis longtemps a retenu l'attention des géologues. Il s'agit d'énormes blocs, dits « blocs exotiques », de plusieurs mètres cubes voire de dizaines de mètres cubes, dont le substratum immédiat échappe à l'observation. De ce fait il est difficile d'établir un rapport entre leur emplacement actuel et leurs massifs d'origine et l'appellation d' « exotiques » se trouve justifiée. Cette même difficulté a conduit à des hypothèses variées et souvent contradictoires lorsqu'il s'est agit d'expliquer le phénomène.

Les études pétrographiques que j'ai poursuivies sur le terrain et au laboratoire en vue d'établir les conditions paléo-océanographiques du milieu m'ont conduite à classer comme suit mes observations :

A. Les blocs exotiques, alignés le plus souvent sur une même ligne de front, gisent sur les pâturages. Leur constitution pétrographique et leur âge sont identiques à ceux des affleurements antécénomaniens les plus proches.

B. Les premiers affleurements sous-jacents — parfois à 1-2 m seulement des blocs — appartiennent à un calcaire microbréchique dont les éléments remaniés se réclament en premier lieu du quartz détritique et en second lieu de fragments arrachés aux calcaires cénomaniens proches. A certains endroits (Marou et Picou de Freychenent, dans l'Ariège, par exemple) ces calcaires microbréchiques possèdent une texture schisteuse et de nombreuses veinules de calcite.

C. Toutes les autres formations, dont l'épaisseur est difficile à préciser, affleurent à quelques dizaines de mètres, soit en dessous, soit latéralement et présentent des caractères variés. Ceux-ci pourtant peuvent être rangés en deux groupes de séries seulement :

a. Séries marines. — Elles comprennent des sédiments où dominent :

1. soit des calcaires néritiques à Mélobésiées, Bryozoaires, Foraminifères et quartz détritique, accompagnés de conglomérats marins dont le ciment, à vestiges organiques ou non, est un sédiment de constitution pétrographique *totalement indépendante* de celle des éléments qu'il agglutinent;

2. soit des formations rythmiques calcaires ou calcaires-microgréseuses, avec intercalations de niveaux microbréchiques ou bréchiques grano-

classés (à ciment également calcaire). Ces dernières intercalations, d'une manière qui dénote un caractère franchement littoral, débutent souvent par des blocs de 1 à 5 m^3.

b. Séries mixtes (marines et continentales). — Dans un très grand nombre de coupes, parmi les niveaux marins s'intercalent aussi des niveaux continentaux définis par leur composition :

1. Galets alluviaux hétérogènes : les uns interstratifiés, grossièrement granoclassés et faiblement agglutinés par un ciment terrigène, correspondant à un brusque apport alluvial en zone littorale; les autres ne sont pas interstratifiés : déposés en amas irréguliers à travers les couches cénomaniennes et cimentés par une arène de décomposition, ils représentent des dépôts demeurés sur la terre ferme. Dans cette dernière catégorie, certains amas, totalement dépourvus de ciment et dont la cohérence est assurée grâce à des phénomènes de « pénétration », ont été pris pour des « poudingues de transgression » (à Montaut dans l'Arière par exemple).

2. Galets alluviaux hétérogènes accompagnés de cailloux et de blocs de 20 à 50 cm de diamètre et arrachés aux formations côtières. Cet ensemble est faiblement lié par une arène de décomposition dont la constitution minéralogique *est dépendante* des éléments agglutinés. La formation se présente en énormes poches ou cônes à travers les couches pélitiques (brèches de Saint-Étienne de Baïgorry en pays Basque, de Mauvezin dans les Hautes-Pyrénées, etc.).

3. Blocs isolés de la grosseur d'une tête ou d'un poing, épars à la surface des couches pélitiques (qui à leur contact prennent parfois l'allure de « couches contournées »). Ces blocs isolés correspondent aux blocs de dimensions équivalentes que les marées et vagues de tempête distribuent sur les plages à l'heure actuelle.

4. Blocs allongés, longs de 0,60 à 2 m, supportant sur un seul de leurs côtés une couche conglomératique de quelques millimètres (Espancoussès en Ariège et Lacarria en pays Basque). Les éléments de ce conglomérat sont en majorité de même nature que le bloc et ont des contours qui font penser à un émiettement sur place. L'ensemble de ces caractères relève de la formation des fausses brèches en milieu continental aride.

Des blocs exotiques ont encore été signalés dans des formations fluvio-marécageuses ou marines littorales nettement définies. Lors de travaux de forage dans la région d'Orthez, F. Crouzel a signalé que des blocs compacts de calcaires crétacés, de 1,75 à 5,70 m d'épaisseur, s'intercalaient dans les marnes miocènes à faciès fluvio-marécageux, reconnues identiques aux marnes d'Armagnac et contemporaines des Poudingues de Palassou (1). M. Graindor d'autre part, a signalé dans la baie du Mont Saint-Michel d'énormes blocs d'origine sédimentaire, alignés sur une même ligne de front, de nature identique à celle de formations se trouvant à quelques centaines de mètres vers l'intérieur. Ces blocs étaient accompagnés de

galets épars et d'un bloc unique supportant une mince couche conglomératique d'âge pliocène ou quaternaire ([2]).

C'est donc un fait bien établi que des blocs de taille souvent gigantesque sont compris dans des formations fluvio-littorales tant anciennes qu'actuelles.

Le problème de la formation des blocs — les galets alluviaux n'étant pas pris en considération — a été pratiquement confondu avec celui de leur mise en place et abordé à partir de considérations trop exclusivement stratigraphiques et tectoniques. Or du point de vue pétrographique et paléo-océanographique il semble bien que pour la formation d'abord — tant des blocs que des galets — deux facteurs également puissants soient intervenus : 1° *une surrection très rapide* du sol produisant un *ravinement important*; 2° des *climats originaux* « dont nous avons aujourd'hui peine à imaginer les effets » ([3]).

Ainsi put se constituer sur de grandes étendues ce matériel détritique composé de blocs énormes accompagnés d'apports alluviaux très grossiers. Quant à la mise en place il faut tenir compte en premier lieu de « l'action prolongée de courants et de vagues de tempête ». Ceux-ci comme dans la baie du Mont Saint-Michel purent entraîner blocs et galets jusqu'à plusieurs centaines de mètres au large.

([1]) F. Crouzel, *Rapport E. D. F.*, 1953.

([2]) M. Graindor, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2402.

([3]) M. Derruau, *Précis de Géomorphologie*, Paris, Masson, 1956.

GÉOLOGIE. — *Le diapir triasique du mont Férion (Alpes-Maritimes) et son évolution tectonique.* Note de M. **Bernard Gèze**, présentée par M. Paul Fallot.

Un diapir triasique transversal explique le passage d'un style chevauchant à l'Ouest à un déversement vers l'Est pour la chaîne du Férion. Les plis-failles et écailles imbriquées dirigées vers l'Ouest dans cette région doivent être rattachés à la phase pontienne, majeure pour l'arc de Nice. Diapirisme, extrusions, décoiffements et chevauchements épiglyptiques résultent surtout d'un serrage quaternaire.

La chaîne du Férion constitue le trait morphologique le plus saillant de la branche occidentale du feston subalpin dit « arc de Nice ». Essentiellement formée par un axe subméridien de calcaires compacts et de dolomies jurassiques, elle domine parfois d'un millier de mètres les dépressions voisines creusées dans les marnes et calcaires marneux crétacés, ainsi que dans les formations variées du Tertiaire.

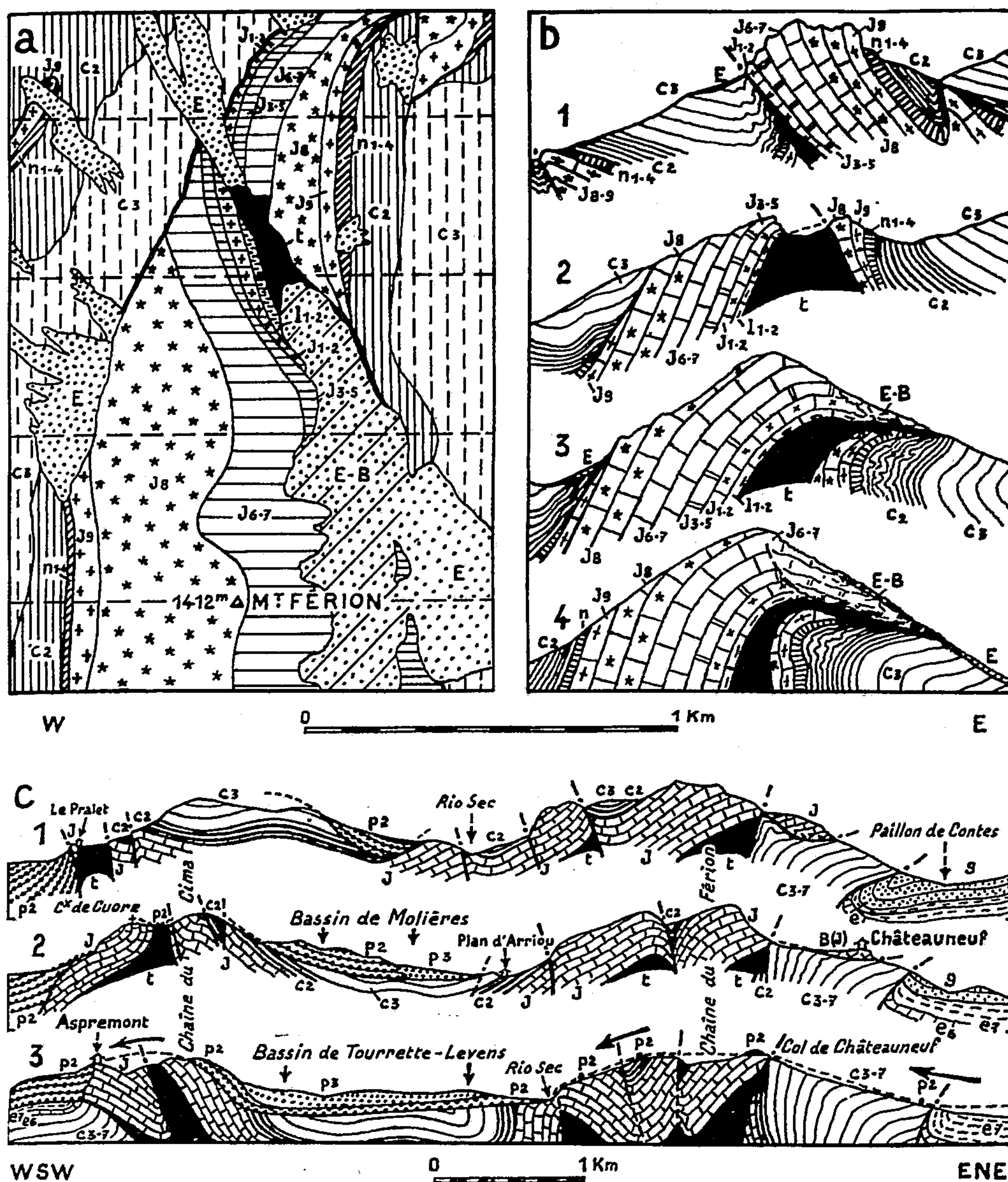
Dans le Nord, la série jurassique chevauche vers l'Ouest conformément au dessin général de cette zone tectonique; par contre, à partir du mont Férion proprement dit, le chevauchement est reporté dans le versant oriental. Le passage du premier régime tectonique, considéré comme normal, au second, dont le caractère est plutôt aberrant, se réalise à la faveur d'un accident transversal qui tient à la fois de l'axe anticlinal et de la déchirure. Le Trias, non reconnu avant mes levers récents au 20 000e, y joue un rôle essentiel (*fig. a* et *b*).

Dans la région normale (Est de Duranus), le Trias n'est guère apparent et c'est surtout la dolomie du Dogger, parfois précédée par du Lias inférieur (Rhétien-Hettangien), qui se trouve à la base de la corniche jurassique dominant une vaste aire crétacée. Puis, cette lame de Jurassique se redresse (coupe *b* 1), est tronquée obliquement (coupe *b* 2) et disparaît à la fois sous des brèches, des éboulis et par laminage sous la série chevauchante venant de l'Ouest (coupes *b* 3 et *b* 4). Cette dernière, qui peut être d'abord considérée comme élément d'un flanc inverse étiré et masqué sous le chevauchement initial vers l'Ouest (*b* 1), devient rapidement complète à la suite du Trias affleurant transversalement (*b* 2).

Ce Trias, surtout gypseux, correspond à un cœur anticlinal que l'érosion ravine profondément entre les barres calcaires de ses flancs. Partiellement tout au moins, il s'agit d'un noyau perçant, comme on en connaît d'assez nombreux autres exemples en Provence. Il est même possible que ce diapir soit « vivant », c'est-à-dire que ses formations plastiques continuent à s'élever lentement pour se déverser par la brèche située au Nord-Ouest en donnant une langue d'éboulis chaotiques longue d'environ 1500 m. A cet égard, il peut se comparer au diapir classique du Gourdan, dont les déjections viennent parfois barrer le cours du Var, 3 km en aval de Puget-Théniers.

Vers le Sud, l'anticlinal se couche à l'Est et le Trias, où des cargneules paraissent succéder au gypse, recouvre Jurassique et Crétacé inférieur du

flanc oriental. Il semble, en outre, qu'un phénomène de décoiffement accroît l'apparence du chevauchement sur le Crétacé (*fig.* *b* 3, *b* 4, *c* 1 et *c* 2).



a et *b*. Carte et coupes géologiques au 20 000ᵉ de la région septentrionale du Férion.
c. Coupes transversales au 50 000ᵉ des chaînes du Cima et du Férion méridional. *t*, Trias; *j*, Jurassique (*l* 1-2, Rhétien-Hettangien; *j* 1-2, Bajocien-Bathonien; *j* 3-5, Callovien-Argovien; *j* 6-7, Rauracien-Séquanien; *j* 8, Kimméridgien; *j* 9, Portlandien); *n* 1-4, Néocomien-Barrémien; *c* 2, Cénomanien; *c* 3, Turonien; *c* 3-7, Turonien-Sénonien; *e* 6, Bartonien; *e* 7, Ludien; *g*, grès d'Annot (Oligocène); *p* 2, poudingues plio-quaternaires; *p* 3, sables et poudingues supérieurs de Tourrette (Quaternaire probable); E, éboulis; B, brèches.

Les flèches en trait fort sur la coupe *c* 3 indiquent le trajet du cours d'eau villafranchien allant de Contes à Aspremont.

Tandis que les chevauchements vers l'Ouest ne paraissent pas obligatoirement « épiglyptiques » (sur reliefs), ce recouvrement vers l'Est s'avère incontestablement tardif, en tout cas postérieur à une érosion assez poussée dans les terrains crétacés et paléogènes du flanc oriental de l'arête du Férion. Nous sommes donc conduit à admettre la succession de plusieurs phases tectoniques dont la superposition seule peut expliquer les structures actuellement réalisées.

L'étude de l'ensemble de la région permet d'affirmer son calme relatif jusqu'à l'aube du Miocène. Des gauchissements de direction Nord-Ouest-Sud-Est se sont alors probablement réalisés, mais la phase majeure ayant entraîné le décollement de la totalité des couches supérieures au Trias (1), ainsi que le dessin général de l'arc de Nice, date sans doute seulement du Pontien. Les chevauchements du type centrifuge normal, comme celui, vers l'Ouest, au Nord du Férion, doivent vraisemblablement se rattacher à cette phase, qui a été suivie par le dépôt de matériel détritique grossier (brèches de Carros attribuées au Pontien, poudingues du Pliocène franc et du Villafranchien). Cependant, une phase plus récente est incontestable et l'examen des régions voisines du Férion le démontre aisément.

A l'Ouest de la chaîne du Férion, le chaînon du Cima se déverse légèrement par endroits sur les poudingues villafranchiens (*fig.* c 1). Des poudingues équivalents sont fortement gauchis sur les bords des bassins plio-quaternaires de Molières et de Tourrette-Levens (*fig.* c 2 et c 3). En outre, dans cette région, un cours d'eau circulait au Villafranchien depuis Contes à l'Est jusqu'à Aspremont dans l'Ouest; les témoins qui subsistent ont déjà permis à L. Perriaux (2) d'affirmer que ce cours a été interrompu par un serrage post-villafranchien de direction Est-Ouest. Sa conséquence fut que les axes du Férion et du Cima se sont surélevés, un peu comme des extrusions, d'environ 300 à 400 m au-dessus des aires synclinales voisines (*fig.* c 3).

Il est hautement probable que c'est à ce serrage quaternaire qu'on est redevable du giclage du Trias gypseux au cœur d'anticlinaux antérieurement érodés, ainsi que des chevauchements épiglyptiques d'allure aberrante et notamment de ceux qui sont dirigés vers l'Est, comme nous avons pu en voir dans le flanc oriental du Férion.

(1) B. Gèze, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2733.
(2) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 7, 1957, p. 751.

GÉOLOGIE. — *Les phases sédimentaires du Miocène dans le Bazadais.* Note (*) de Mlle **Michelle Caralp** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Miocène du Bazadais, connu grâce aux affleurements de Villandraut, de Bazas et de la vallée du Ciron, était défini jusqu'à présent par la variabilité extrême de ses faciès et une certaine incohérence dans la superposition des dépôts. Aujourd'hui, l'étude approfondie de ce Miocène a pu être reprise grâce aux coupes stratigraphiques continues et complètes fournies par différents petits forages effectués dans la région. Les résultats actuels ainsi obtenus s'opposent quelque peu aux opinions couramment adoptées dans la littérature.

Les forages effectués dans la partie centrale de la région considérée, et notamment ceux de Cudos (Bourg), Cudos (Charpy) et Lerm-et-Musset, situés à quelques kilomètres au Sud de Bazas, ont traversé presque totalement un Miocène argilo-calcaire marin ou laguno-lacustre, recouvert par un Pliocène argileux et un Quaternaire sableux, d'origine continentale. De bas en haut, ce Miocène est constitué par trois ensembles sédimentaires successifs dont les caractères géologiques sont les suivants :

— à la base, se développe un puissant dépôt marin caractérisé par un sédiment, d'abord argileux (Cudos) ou gréseux (Lerm-et-Musset), puis calcaire, l'ensemble contenant une microfaune relativement riche. Les faciès témoignent tous d'un apport détritique important et d'une sédimentation active;

— au-dessus, se situe un épisode laguno-lacustre composé à la base, de calcaires blanchâtres, saumâtres, puis lacustres, recouverts d'argile résiduelle souvent ligniteuse correspondant au comblement presque total du lac;

— au sommet de la succession, une troisième phase se différencie. Elle est essentiellement marine, mais avec un caractère plus instable que celui de l'épisode de base : la microfaune contenue dans ces niveaux est le plus souvent réduite à quelques formes assez résistantes, mais qui réagissent cependant assez vite aux variations fréquentes de salinité du milieu.

Il est donc possible de définir trois phases (« marine inférieure », « lacustre médiane » et « marine supérieure ») qui peuvent être reconnues, en dépit de quelques variations de faciès, dans tous les forages du Bazadais. Les changements affectent les sédiments déposés. Ils peuvent également concerner les conditions mêmes de dépôt.

En relation avec la situation géographique de la zone considérée, à la limite de la transgression, les niveaux deviennent plus résiduels : ainsi, l'augmentation du pourcentage d'argile au détriment du calcaire caractérise la phase marine inférieure de certains forages situés plus à l'Est

(Grignols). Pour les mêmes raisons, la phase marine supérieure du Miocène de ces mêmes forages subit une réduction notable de puissance et prend un faciès presque saumâtre.

En relation avec le retrait brusque des eaux, à la fin de la phase lacustre médiane, se constituent au Sud (Captieux) des sédiments continentaux sous forme de marne sableuse équivalant latéralement à la phase marine supérieure développée plus au Nord.

Des lacunes correspondant à une ou plusieurs de ces phases miocènes peuvent provoquer par ailleurs quelques modifications.

Ces dernières peuvent être seulement apparentes et dues à une érosion locale. C'est ainsi, qu'à Villandraut au Nord-Ouest et à Bazas, seule la phase marine inférieure est présente. Les dépôts correspondant aux trois phases se sont formés normalement, mais ont subi ensuite une érosion intense provoquée par de petits cours d'eau traversant, l'un Villandraut (Le Ciron), l'autre Bazas (Le Beuve). L'horizon lacustre médian recouvert par le témoin de la phase marine supérieure est connu en affleurements le long des talus dominant le lit de ces ruisseaux.

Mais ces modifications peuvent être réelles et causées directement par le non-dépôt des couches. A Callen (Sud-Ouest de Bazas) par exemple, les sédiments gréseux miocènes représentent uniquement la phase marine inférieure. La lacune stratigraphique correspondant aux deux phases supérieures est en relation directe avec la présence d'un anticlinal enfoui, érigé à la fin de la phase marine inférieure.

Des quelques exemples brièvement exposés ci-dessus, il ressort que dans la plupart des coupes de forages échantillonnées dans le Miocène du Bazadais, se retrouvent trois phases de sédimentation successives dont les caractéristiques peuvent être définies de la manière suivante :

La phase marine inférieure correspond à la plus grande partie des sédiments miocènes déposés. Elle est présente dans toute la région envisagée et caractérisée par une microfaune marine relativement riche. Les sédiments qui la composent sont assez variables, mais généralement argileux ou gréseux, puis calcaires. D'après les faciès rencontrés, il apparaît que les dépôts de cette région sont régis par l'existence de deux foyers de sédimentation. L'un, situé à l'Ouest-Sud-Ouest, dont l'apport est essentiellement calcaire, se dirige d'Ouest en Est, et influence toute la région de Callen jusqu'à Cudos et Lerm-et-Musset. L'autre, à l'Est-Nord-Est, est caractérisé par un apport argilo-marneux, qui facilite la formation de marnes à Grignols et d'imbrications argilo-marneuses qui se développent vers l'Ouest, au sein des calcaires.

La phase lacustre médiane influence largement le Bazadais à l'époque considérée. La puissance des dépôts correspondant à cette phase décroît régulièrement d'Ouest en Est. Plus épais à l'Ouest (sédiments calcaires, puis argileux témoignant d'une sédimentation assez active), ils prennent vers l'Est (Grignols) un caractère plus passif marqué par un fort pour-

centage d'argile. Verticalement, et dans le sens du dépôt, les faciès calcaires du début de la phase acquièrent insensiblement un caractère plus résiduel en passant à des argiles en relation avec le comblement progressif du lac.

La phase marine supérieure correspond à la dernière invasion miocène. Ses dépôts sont recouverts directement par les faciès argileux ou sableux continentaux du Pliocène. Son amplitude est plus faible que celle de la phase marine inférieure. Les faciès qui l'illustrent révèlent en général une profondeur des eaux beaucoup moins forte, annonçant l'émersion prochaine et définitive de la région. D'ailleurs, le Sud du Bazadais n'est déjà plus atteint par ce dernier assaut de la mer miocène. Il se forme des dépôts continentaux à Captieux et les environs de Callen sont émergés dès la fin de la phase marine inférieure.

Le Miocène paraît ainsi obéir à un ordonnancement sédimentaire cohérent parfaitement défini, en relation étroite avec la faible profondeur des eaux océaniques, les oscillations de la ligne de rivage et la proximité des apports terrigènes.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

GÉOLOGIE. — *Une hypothèse sur la structure du Ténéré (Niger).* Note (*) de M. **Hugues Faure**, présentée par M. Pierre Pruvost.

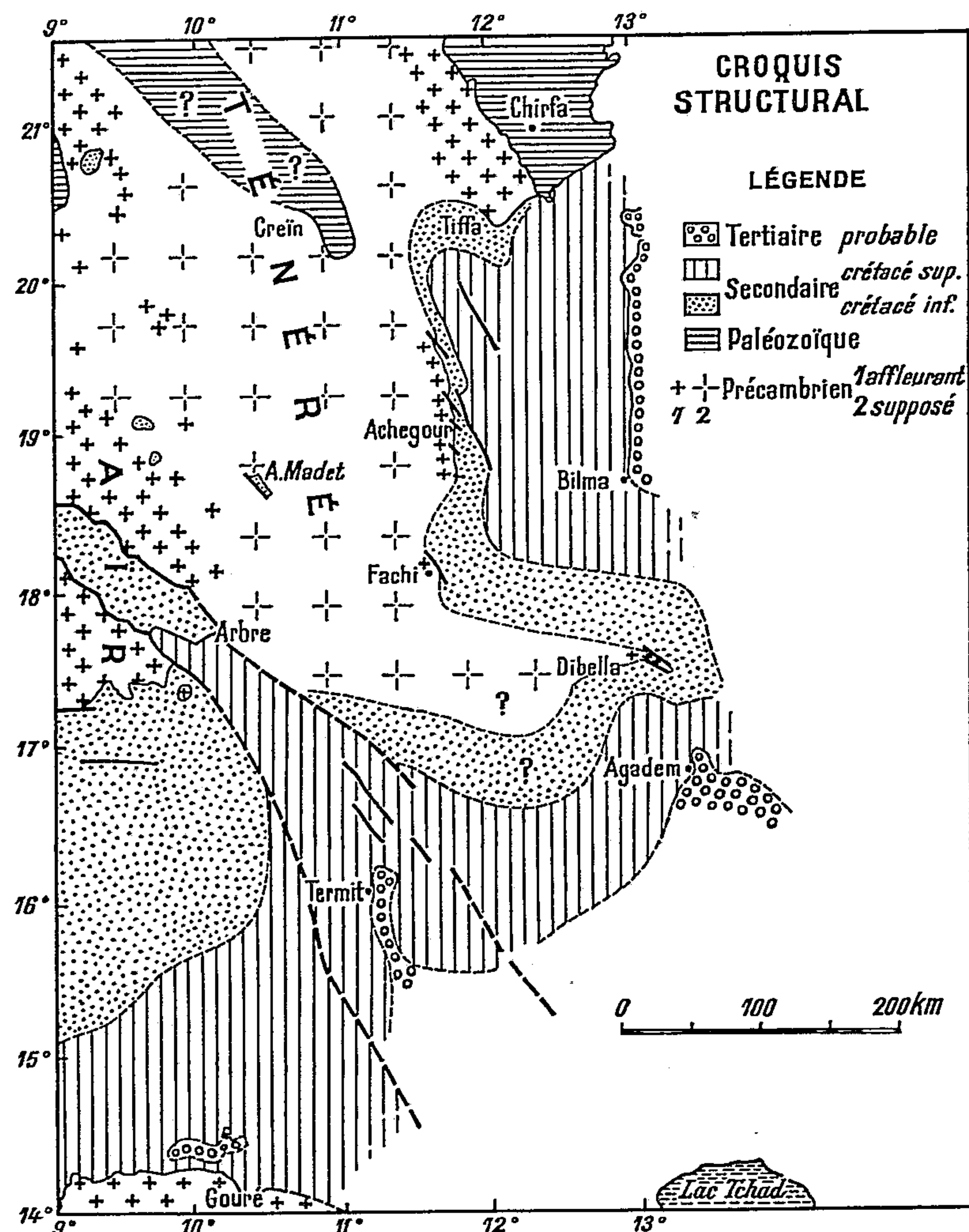
Le désert du Ténéré à couverture quaternaire continue est limité par des affleurements de socle précambrien. On considère qu'il correspond à un antéclise arasé ayant eu une couverture sédimentaire qui se retrouve dans les synéclises de Bilma et du Tchad. Importance pratique de cette hypothèse structurale.

Le désert du Ténéré s'étend entre la frontière algérienne et le 16e parallèle, sur 800 km du Nord au Sud avec une largeur de 200 à 350 km entre l'Aïr et la limite occidentale des bassins du Djado et de Bilma. Les affleurements du soubassement anté-quaternaire y sont rares, localisés à la bordure du Ténéré et aux buttes de Greïn et de l'Adrar Madet.

Bordure occidentale. — A l'Est du synclinal paléozoïque d'In Azaoua, une avancée méridionale du massif précambrien de l'Ahaggar est constitué de schistes, d'arkoses et de rhyolites vertes qui se retrouvent jusqu'au point défini par les coordonnées 9° 30 Est Greenwich et 20° 30 Nord. A 40 km au Nord-Ouest de ce point un affleurement peu étendu de grès fin a livré un fragment de bois silicifié homoxylé que M. Boureau considère comme étant probablement d'âge Crétacé inférieur. Quelques pointements d'arkose et quartzite du socle existent encore au Sud-Est de l'Adrar Bous et vers le 9° 40 méridien au Sud du 20e parallèle. Un filon de quartz forme un relief dominant les dunes 40 km à l'Est-Nord-Est d'Arakao. Plus près du massif montagneux de l'Aïr, on rencontre entre les dunes quelques affleurements gréseux non fossilifères, mais dont le faciès rappelle le Crétacé inférieur continental. Il s'agit de lambeaux d'une ancienne couverture sédimentaire. A l'Est du massif précambrien du Tokolokouzet on ne retrouve plus trace de formation sédimentaire. Le socle, constitué d'arkose noire [série du Proche Ténéré de M. Raulais (1)] apparaît sporadiquement entre les dunes au-delà du 10e méridien et jusqu'à 32 km au Nord-Nord-Ouest de l'Arbre du Ténéré. 43 km au Nord-Nord-Est de ce point plusieurs affleurements de granite à muscovite viennent confirmer que le sous-sol est encore précambrien loin du massif de l'Aïr. Ce dernier affleurement remarquable se situe 17 km à l'Est-Sud-Est du gros filon de quartz qui constitue le Mont Areschima. Plus au Sud on sait que le socle est à faible profondeur à l'Est et au Nord-Est de la fracture qui limite le fossé sédimentaire du Téfidet (2).

En résumé, mis à part quelques lambeaux isolés de formations continentales rapportées au Crétacé inférieur probable, la bordure occidentale du Ténéré nous montre le socle précambrien de l'Aïr s'étendant sous la couverture quaternaire à l'Est du 10e méridien. On peut penser que le Précambrien s'étend bien au-delà comme le suggère l'absence de cuesta sédimentaire.

Bordure orientale. — Le Précambrien est connu à l'Ouest du bassin paléozoïque du Djado ([3]). Plus au Sud j'ai noté, 70 km au Sud-Ouest de Chirfa, un filon de quartz limitant au Nord les grès de Tiffa. Le socle existe aussi à l'Ouest de la ligne des grès d'Achegour-Fachi. 40 km au



Nord d'Ezerza une granodiorite à enclaves mélanocrates apparaît à l'Ouest de la falaise. A Ezerza des arkoses noires affleurent largement et se poursuivent vers le Sud au-delà d'Achegour où existe un pointement de granite qu'on retrouve à Fazeï. Plus au Sud encore, dans l'oasis de Fachi on retrouve la même série d'arkose légèrement métamorphique passant à des conglomérats et 170 km au Sud-Est le granite à muscovite de Dibella ([4]).

On peut penser avec assez de vraisemblance que cette ceinture précambrienne, qui souligne le bassin de Bilma, se poursuit vers l'Ouest sous les recouvrements du Ténéré dont le soubassement cristallin serait continu.

Reliefs dans le Ténéré. — *Les buttes de Greïn* sont formées de petits

synclinaux montrant 80 m de grès grossier beige, feldspathique, à poches de kaolinite, niveaux de gravier et stratifications entrecroisées. J'y ai récolté plusieurs mauvaises empreintes de bivalves que Mme Freneix rapproche de formes paléozoïques : *cf. Nuculites solenoïdes* (Goldf.) et *cf. N. ellipticus ellipticus* (Maurer). Si cet âge est confirmé, Greïn formerait la pointe avancée du synclinal paléozoïque du Tafassasset. *L'Adrar Madet* constitue un témoin faillé d'une couverture gréseuse de 250 m. Quelques traces végétales nous permettent de la rattacher aux formations d'Achegour-Fachi. Les conglomérats qui forment la base de la falaise Nord font penser que le socle, qui affleure au Sud-Ouest, est également à faible profondeur au Nord-Est.

La lisière méridionale du Ténéré, au contraire, montre, au Sud de l'Aïr, et dans les massifs de Termit et d'Agadem (4), de puissantes assises sédimentaires qui s'enfoncent vers le Tchad et constituent les termes d'un important bassin sédimentaire.

Le croquis structural ci-dessous a été tracé à partir de la carte géologique (5) en supposant absente la couverture quaternaire. Un tel schéma est sans doute précaire, mais il est utile en ce sens qu'il suggère plusieurs remarques qui ont une importance théorique et pratique :

a. Les limites du socle du massif de l'Aïr sont repoussées de 200 km vers l'Est. Le Ténéré correspond à une vaste structure anticlinale, un antéclise (6).

b. Deux synéclises se dessinent, celui de Bilma (7) et celui du Tchad qui semble particulièrement important.

c. L'existence d'une couverture sédimentaire continue, érodée sur les antéclises, est attestée par les témoins faillés conservés.

Les reconstitutions paléogéographiques d'une part, les recherches d'eau, de minéraux utiles ou d'hydrocarbures d'autre part, devront être guidées dans l'avenir par ce schéma structural considéré comme une hypothèse de travail.

(*) Séance du 30 novembre 1959.
(1) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 1959, n° 2, p. 207.
(2) *Ibid.*, 1959, n° 2, p. 143.
(3) *Carte géologique du Nord-Ouest de l'Afrique au* 1/2 000 000e, feuille 4.
(4) *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 1954, n° 13, p. 309.
(5) *Feuilles n°s 6 et 9 de la Carte géologique au* 1/2 000 000e du Service de Géologie et de Prospection minière, en cours de publication.
(6) Définition dans *Grande Encyclopédie soviétique*, p. 93 et 489. *Voir* aussi : J. Aubouin, *Rev. Géogr. phys.*, 2, p. 153.
(7) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2362.

(*Service de Géologie et de Prospection minière, Dakar.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte d'un nouveau gisement de plantes d'âge villafranchien, dans la cinérite du lac Chambon (Puy-de-Dôme).* Note de MM. **Pierre Grangeon** et **Aimé Rudel**, transmise par M. Gaston Delépine.

Description sommaire et situation du gisement. — Les empreintes que nous signalons ont été trouvées dans une cinérite blanc grisâtre, alternant avec des bancs de cinérite blanche, à grain plus fin. Une couche de lignite, de 0,30 cm d'épaisseur, est interstratifiée dans cette cinérite blanche. Il est à noter que les plus belles empreintes se rencontrent, en très grand nombre, dans les bancs de cinérite blanc grisâtre, qui paraissent plus riches en plantes fossiles que les bancs de cinérite blanche.

Le gisement se situe à quelques mètres de la route nationale n° 496, immédiatement à droite du chemin qui conduit à la plage du lac Chambon.

Espèces observées. — *Graminées.* — *Bambusa cambonensis* N. Boul. : Une seule empreinte parmi celles que nous avons examinées, rappelle par sa forme et sa nervation, les feuilles de Bambou. Elle est à rapprocher de celles des espèces japonaises actuelles, en particulier d'*Arundinaria metake* Sieb.

Bétulacées. — *Alnus glutinosa* Gaertn. : L'Aulne glutineux fossile, dont la présence sur les rives de l'ancien lac Chambon est attestée par un certain nombre d'empreintes foliaires, ne se distingue pas essentiellement de l'espèce vivante.

Fagacées. — *Fagus silvatica* L. : Une dizaine de magnifiques empreintes foliaires, identiques aux feuilles de notre hêtre silvatique et de nombreuses écailles de bourgeons ont été exhumées de la cinérite du lac Chambon.

Fagus pliocenica Sap. : Les feuilles de ce hêtre fossile sont également très répandues au sein de la cinérite. Elles se distinguent nettement de celles de *F. silvatica* L., par leur forme plus allongée, plus étroite, et surtout par le nombre de leurs nervures secondaires : 11-13 paires; chez le hêtre silvatique ce nombre ne dépasse qu'exceptionnellement 9 paires.

Salicacées. — *Populus tremula* L. : Deux feuilles de ce peuplier ont été observées dans les dépôts lacustres du lac Chambon.

Ulmacées. — *Ulmus effusa* Willd. : Trois empreintes rappellent par leur forme, leur denticulation et leur nervation, les feuilles de l'espèce actuelle.

Acéracées. — *Acer pseudocampestre* Ung. : Une seule empreinte, bien que mutilée, peut être rattachée sans aucun doute à l'espèce de Unger; elle se range, d'ailleurs, normalement dans la série de l'*Acampestre* L.

Acer nicolai N. Boul. : Une autre empreinte de feuille d'érable, représente une espèce nettement différente de la précédente; nous la rattachons à l'espèce créée par l'Abbé Boulay à propos des érables fossiles du Pliocène de Théziers (Gard). L'affinité de cet *Acer* avec les érables vivants est assez

imprécise; il semble cependant que ce soit avec *A. opulifolium* Willd. qu'il présente le plus d'analogie.

Conclusions. — A la liste des plantes que nous venons d'énumérer, il faut ajouter *Carpinus betulus* L., espèce signalée par R. de la Vaulx et P. Marty (1), dans les cinérites du lac Chambon; il convient également d'y ajouter un certain nombre de graminées, ainsi que deux ou trois espèces dont les feuilles par trop fragmentaires n'ont pu être déterminées. La florule fossile du lac Chambon, exhumée à ce jour, comprendrait donc une douzaine d'espèces.

Le grand nombre d'empreintes de *Fagus* nous montre que le hêtre formait un peuplement important au voisinage immédiat du lac villafranchien et devait occuper un emplacement relativement frais.

En dehors de *Bambusa cambonensis* et du *Fagus pliocenica,* toutes les espèces de cette florule ont leurs homologues actuels en Europe tempérée. A l'époque où se développait la végétation dont les cinérites du lac Chambon nous ont livré quelques spécimens, la localité devait jouir d'une température dont la moyenne annuelle — voisine de celle de l'Europe tempérée — était probablement de l'ordre de 10-12° C.

Il est difficile d'établir l'âge de la florule fossile du lac Chambon, avec un nombre d'espèces aussi réduit. On peut cependant noter que cette florule a une composition différente de celle du gisement de Varennes, situé au Nord-Ouest du lac actuel, et dont les assises reposent sur le cristallin. La moitié des plantes fossiles de cette dernière station ont leurs homologues vivants hors d'Europe, tandis que cette proportion est inférieure à 25 % pour la florule du nouveau gisement. Ce dernier caractère apparente la florule fossile du lac Chambon à celle de Perrier, près Issoire, dont le niveau géologique se situe à la base du Villafranchien. L'analogie de ces deux gisements a été d'ailleurs confirmée par l'analyse des minéraux lourds contenus dans les sables de Perrier et dans les sables associés à la cinérite du lac Chambon.

R. de la Vaulx et P. Marty (1) rangeaient la flore fossile de Varennes dans le Mio-Pliocène; celle que nous venons d'examiner, d'allure plus récente, doit se placer plutôt dans le Villafranchien.

(1) R. DE LA VAULX et P. MARTY, *Rev. gén. Bot.*, 32, 1920, p. 282-300, 327-336 et 351-368.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Oolites actuelles ou subactuelles dans l'étang de la Palme (Aude).* Note de M. **André Rivière** et M[lle] **Solange Vernhet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La fraction sableuse des sédiments des fonds et des rives de l'étang de la Palme, ainsi que le sable des dunes qui, au Nord du grau de la Franqui, sépare cette lagune des plages marines, sont, en proportion parfois prépondérante, formés d'oolites actuelles ou subactuelles.

En mai 1959, à la faveur du recul des eaux chassées par la tramontane, nous avons observé sur les fonds sableux émergés sur d'immenses surfaces dans le Sud-Est de l'étang de la Palme, de longues rides sableuses en lesquelles nous pûmes reconnaître des dunes sous-marines ayant migré sur les fonds, avant le retrait des eaux, sous l'effet des vagues (2), (3). Ces rides sableuses étaient essentiellement constituées d'oolites calcaires. Une exploration ultérieure, en septembre, nous montra que les mêmes grains formaient une part importante de la fraction sableuse des sédiments du fond de l'étang, des atterrissements qui ont formé des îles au Nord et au Sud de la voie ferrée, de ceux qui se sont constitués en bordure de la digue isolant les salines ou sur les rivages orientaux de l'étang et enfin des dunes qui bordent à l'Ouest la longue flèche sableuse séparant la lagune de la mer. Nous n'avons, par contre, jamais observé ces éléments sur la rive occidentale de l'étang, en bordure de la route de la Nouvelle.

1° La plupart de ces oolites se sont constituées autour d'un noyau qui peut être un fragment de coquille (assez rarement), un fragment de croûte carbonatée dont la structure microscopique semble identique à celle de la carapace oolitique, une ou plusieurs oolites préexistantes (déformées à leur contact) ou, le plus souvent, un grain de quartz anguleux émoussé (identique à ceux des plages voisines et des sables sous-jacents à l'étang). Il peut être aussi un microgalet de roche éruptive acide finement grenue. De très rares « oolites » ont une structure homogène sans noyau.

2° Les oolites présentent une structure concentrique nette. Les couches qui entourent le noyau sont le plus souvent formées de feuillets concentriques de très faible épaisseur, de l'ordre du micron, ils sont colorés en jaune par des traces d'oxydes ferriques hydratés. La matière constituante que les rayons X montrent être de l'aragonite a une structure microcristalline; malgré sa structure feuilletée et, contrairement à ce qui a été observé jusqu'ici pour les oolites d'origine franchement marine (4), elle ne donne lieu que rarement, en lumière polarisée, au phénomène de la « croix noire ». Encore cette « croix noire » reste-t-elle toujours peu visible. Parmi les couches à structures feuilletées s'intercalent fréquemment, soit au contact immédiat du noyau, soit plus près de la surface externe de l'oolite, des couches non feuilletées, incolores dont l'épaisseur atteint

environ une dizaine de microns, également microcristallines, car elles ne s'éteignent pas en lumière polarisée, caractérisées par des alternances de zones claires et sombres disposées radialement. Les oolites sont souvent percées de fins canalicules débouchant à la surface par de minuscules pores et qui correspondent peut-être à des algues perforantes ?

Dans les oolites à noyau de quartz, ce dernier semble avoir été souvent légèrement corrodé et, à son contact immédiat, l'aragonite paraît formée d'éléments cristallins un peu moins exigus et plus transparents.

Des oolites plus ou moins nombreuses, déformées dans les zones de contact, se présentent parfois en agglomérats de deux à quelques dizaines d'éléments réunis par un ciment de même nature que les couches oolitiques. Beaucoup d'oolites, surtout parmi les plus grosses, présentent des formes allongées qui paraissent surtout tenir à la non-isodiamétrie du noyau. Il est assez fréquent de rencontrer des oolites isolées ou de petits agglomérats soudés à des débris de coquille ou à des fragments de croûte calcaire dont la nature est identique à celle de la matière constituant les couches concentriques des oolites.

Certaines oolites présentent une couleur foncée peut-être due à des traces de matières organiques ou à du sulfure de fer finement divisé. L'attaque acide semble laisser des pellicules molles qui correspondent peut-être à des voiles bactériens et, outre le quartz des noyaux, une « argile » colloïdale donnant des suspensions stables, mais dans laquelle les rayons X n'ont pas, jusqu'ici, révélé d'autres éléments qu'une fine poussière de quartz peut-être authigénique.

Dans leur aspect extérieur, comme dans celui des agglomérats qu'elles constituent, aussi bien que dans leur structure interne et leur nature minéralogique, les oolites de l'étang de la Palme présentent les plus grandes ressemblances avec celles de Djerba et des Bahamas, telles qu'elles ont été décrites par G. Lucas ([4]), ([5]). Les différences essentielles : présence de traces d'hydrates ferriques, absence ou faiblesse de la « croix noire » en lumière polarisée, présence de couches à structure radiale, tiennent probablement à ce qu'elles ont pris naissance dans un milieu différent et surtout très variable dans le temps.

La connaissance du milieu où les oolites de la Palme se forment, ainsi que les détails de leur morphologie, permettent d'affirmer, en plein accord avec la plupart des auteurs ([7]), qu'elles prennent naissance en milieu agité et qu'elles présentent initialement une texture plastique qui leur permet, lorsqu'au moment de leur dépôt elles viennent en contact les unes avec les autres, de se déformer en s'agglomérant entre elles. L'existence d'oolites complexes dont le noyau est constitué par une ou plusieurs oolites formées dans une phase antérieure, la variabilité de l'épaisseur de la carapace oolitique, l'existence de couches intercalaires à structure radiale nettement différente de celles à structure concentrique montrent que la formation

des oolites résulte de plusieurs phases d'accroissement séparées par des phases d'arrêt, et peut-être de corrosion, lorsque les conditions physico-chimiques ont cessé d'être favorables.

Nos études antérieures sur l'équilibre des carbonates dans le milieu laguno-limnique ([6]) nous permettent de donner une interprétation vraisemblable de l'origine et de l'abondance de ces oolites. Nous avons montré, en effet, que la réserve alcaline, considérable dans les eaux de faible salinité subit, lorsqu'elles viennent à se concentrer par évaporation, une réduction faible en valeur absolue, mais énorme en valeur relative, qui entraîne nécessairement la précipitation d'aragonite. Le phénomène est certainement *très lent*, ce qui explique l'enrobement concentrique des grains partout où l'agitation est suffisante pour les mettre en mouvement, même sans doute par simple roulement sur les plages. L'arrêt de l'agitation permet la constitution des agglomérats. Si la sédimentation oolitique ne semble pas s'observer dans les autres étangs de la région, cela tient probablement au fait qu'ils reçoivent une sédimentation détritique plus abondante, car il est possible que les particules argileuses en suspension s'opposent au concrétionnement de l'aragonite en pellicules concentriques régulières.

Les conditions de formation sont évidemment très différentes dans les eaux des Bahamas et du golfe de Gabès, mais on sait que ce sont des régions de *forte évaporation* et il est évident que la réserve alcaline doit y devenir souvent sursaturante du seul fait de l'augmentation de la salinité amenant ainsi la précipitation de l'aragonite, ce qui expliquerait le phénomène mieux peut-être que l'élévation du pH liée à l'assimilation chlorophyllienne, laquelle agit dans le même sens, mais dont l'effet est plus ou moins compensé par la baisse nocturne de cette grandeur.

([1]) A. Rivière, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1538.
([2]) S. Vernhet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1268.
([3]) A. Rivière et S. Vernhet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1891.
([4]) G. Lucas, *Bull. Station Océanographique de Salanimbô (Tunisie)*, n° 52, septembre 1955.
([5]) G. Castany, G. Lucas et D. Reyre, *Bull. Soc. Sc. Nat. de Tunisie*, 7, 1953-1954, p. 93-106.
([6]) A. Rivière et S. Vernhet, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2080; 246, 1958, p. 2784.
([7]) L. Dangeard, *XIXe Congrès Géologique International*, Alger, Section IV, fasc. IV, 1952, p. 79.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

HYDROGRAPHIE. — *Levé bathymétrique de la côte du Maroc.* Note (*) de M. **André Gougenheim**, présentée par M. Donatien Cot.

Le levé hydrographique qui vient d'être achevé sur plus de 600 km de la côte atlantique du Maroc a été étendu jusqu'à 130 km du littoral grâce à la mise en œuvre de procédés nouveaux de radiolocalisation dont la précision a été spécialement étudiée. Il a fourni une description détaillée du relief du plateau continental et du talus qui le raccorde aux profondeurs océaniques.

Le Service Hydrographique de la Marine vient, au cours de l'été 1959, d'achever le levé hydrographique de la côte atlantique du Maroc, entrepris en 1950 et poursuivi au cours de dix campagnes annuelles consécutives dirigées successivement par MM. Anthoine, Brémond, Lacombe, Grousson, Sauzay et Mannevy, ingénieurs hydrographes en chef. La zone étudiée, qui se développe le long de 660 km de côtes, de Mehdia jusqu'au Sud d'Agadir, par 30° de latitude Nord, et qui s'étend au large jusqu'à environ 130 km du littoral, a une superficie de 85 000 km².

Profondeur et nature du fond superficiel. — Les profondeurs ont été déterminées par des sondages acoustiques exécutés d'une manière continue le long de profils normaux à la direction générale des isobathes et dont l'espacement, qui était en moyenne de 100 à 200 m près du rivage, pouvait atteindre 500 m à la limite du plateau continental et quelques kilomètres à leur extrémité du large. La précision obtenue dans la détermination des profondeurs est de 0,20 m jusqu'à l'isobathe de 20 m et de 1 % au-delà, jusqu'aux profondeurs de plus de 4 000 m. Toutefois la précision relative des mesures est au moins égale à 1/5 000, ce qui assure une connaissance détaillée des formes du relief.

De nombreux échantillons du fond sous-marin ont été recueillis systématiquement sur le plateau continental dont le sol est généralement constitué par des bandes de sables divers, laissant parfois apparaître des bancs d'arénite parallèles au rivage, ou séparées par places par des bandes de vase qui recouvrent des fonds durs et dont le sondage acoustique a pu, par la production de deux échos successifs, faire connaître l'épaisseur d'une manière fidèle.

Détermination des positions. — Jusqu'à une certaine distance du rivage, les positions étaient obtenues par mesure d'angles horizontaux entre des signaux spécialement établis et rattachés au réseau de triangulation du Maroc. Plus au large, jusqu'à une vingtaine de kilomètres de la côte, les bâtiments sondeurs étaient visés simultanément au théodolite à partir de trois points dont les coordonnées géodésiques avaient été déterminées. Ces méthodes optiques, dont la précision est excellente puisque l'indétermination sur les positions ne dépasse pas quelques mètres, ne conviennent évidemment qu'aux travaux exécutés en vue de terre.

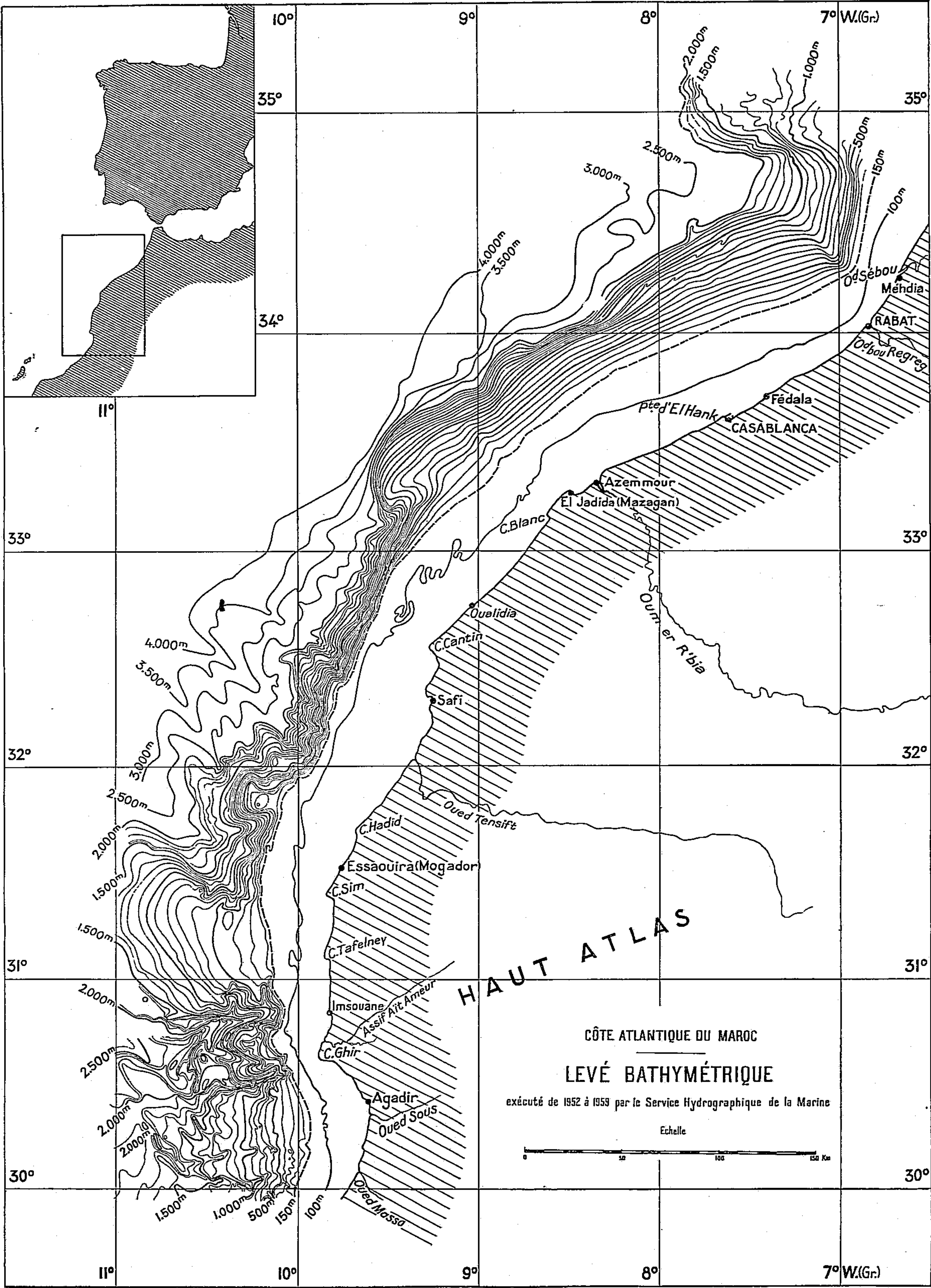
Pour conserver une précision du même ordre hors de vue de terre, le Service Hydrographique recourut à une méthode géodésique de radiolocalisation par différence de phase, utilisant la variation, due à la propagation, de la phase d'une onde radioélectrique entretenue, phase qui varie de 2π chaque fois que l'onde a parcouru un trajet spatial égal à une longueur d'onde. Les matériels employés comportent des combinaisons plus ou moins complexes d'émissions d'ondes radioélectriques entretenues, qui sont reçues à bord du navire et qui permettent finalement, par mesure d'une différence de phase, d'obtenir la valeur de la différence des distances à deux antennes émettrices dont la position est soigneusement rattachée à la triangulation; on obtient ainsi pour le navire un lieu géométrique de sa position, qui est théoriquement l'hyperbole géodésique ayant les positions des antennes pour foyers.

En fait, le lieu géométrique réel ne peut être prédéterminé avec précision, en raison des conditions de propagation des ondes radioélectriques au voisinage des émetteurs et dans la partie terrestre de leur trajet. Par contre, vers le large, la vitesse de propagation sur la mer reste suffisamment constante pour que le lieu géométrique des points où l'on mesure la même différence de phase soit une hyperbole géodésique. Il était donc nécessaire d'étalonner en vue de terre chaque réseau hyperbolique en déterminant, pour un certain nombre de positions du navire judicieusement réparties, la position géodésique de son antenne à l'aide de trois visées simultanées au théodolite. La comparaison des indications des phasemètres lues au même instant avec les valeurs des différences de phase calculées à partir de la position géodésique fournissait pour chaque hyperbole, la correction à apporter ultérieurement aux lectures lors des opérations de sondage.

Après avoir utilisé, pendant la campagne de 1952, une chaîne Decca hydrographique qui ne fournissait que deux lieux géométriques de la position, le Service Hydrographique fit construire un ensemble Rana, mis en service en 1954, et qui offrait, entre autres avantages, celui de fournir trois lieux géométriques indépendants pour la position du bâtiment sondeur. De la dimension du petit triangle d'erreur formé par ces trois lieux on déduisit que l'incertitude sur la position des sondes était inférieure à 10 m jusqu'à 130 km de la côte.

Marées. — Les profondeurs mesurées ont été réduites de la hauteur de la marée et ramenées, selon l'usage, au niveau des plus grandes basses mers possibles. Ce niveau a été déterminé tout le long de la côte à l'aide d'observations continues de la marée effectuées simultanément à Casablanca et dans les ports de Mehdia, Rabat-Salé, Fédala, Mazagan, Mogador et Agadir, observations qui ont permis en outre de préciser les constantes fondamentales de la marée en vue de sa prédiction.

L'amplitude du phénomène varie peu sur toute la côte atlantique du maroc et atteint à peine 4 m dans les plus fortes marées. De même les


CÔTE ATLANTIQUE DU MAROC
LEVÉ BATHYMÉTRIQUE
exécuté de 1952 à 1959 par le Service Hydrographique de la Marine
Echelle
HAUT ATLAS
RABAT
Mehdia
Od Sébou
Od bou Regreg
Fédala
CASABLANCA
Pte d'El Hank
Azemmour
El Jadida (Mazagan)
C. Blanc
Oum er R'bia
Oualidia
C. Cantin
Safi
Oued Tensift
C. Hadid
Essaouira (Mogador)
C. Sim
C. Tafelney
Imsouane
Assif Ait Ameur
C. Ghir
Agadir
Oued Sous
Oued Massa
10°
9°
8°
7° W. (Gr.)
11°
35°
34°
33°
32°
31°
30°

heures des pleines et basses mers varient peu le long de cette côte : la marée à Mehdia ne retarde en effet que de 40 mn sur celle d'Agadir. Cette lente progression de la marée le long du littoral marocain s'accorde bien avec l'hypothèse d'un point amphidromique dans l'Atlantique Nord.

Autres travaux. — Les travaux de levé proprement dit se sont accompagnés de mesures océanographiques effectuées au cours des déplacements des bâtiments et comportant des relevés de température et des prises d'échantillons d'eau de mer à diverses profondeurs. Quelques observations de magnétisme terrestre sont également venues améliorer nos connaissances sur ce sujet. Enfin un point astronomique exécuté à l'astrolabe à prisme dans la région d'Agadir confirme, par comparaison avec le point astronomique fondamental de Merchich, l'existence d'une déviation de la verticale de part et d'autre de l'Atlas et va permettre de l'étudier.

Résultats. — L'ensemble des résultats obtenus dans le domaine de la topographie sous-marine est schématisé sur la planche jointe où ne figurent, pour plus de clarté, outre l'isobathe de 150 m qui indique assez bien une première limite du plateau continental, que les isobathes de 100 en 100 m jusqu'à 2 000 m, puis de 500 en 500 m jusqu'à 4 000 m. Il va de soi que les documents originaux, qui sont au minimum à l'échelle de 1/100 000, fournissent seuls les résultats complets sur la topographie sous-marine, dont ce schéma n'indique que les grandes lignes.

Au large de la partie de côte s'étendant du cap Blanc à Rabat, le talus continental présente une pente assez régulière jusqu'à l'isobathe de 4 000 m, qui se trouve ici très proche du continent. Plus au Nord, au large de Mehdia, apparaît une profonde dépression de forme très régulière qui prolonge manifestement la plaine du Rharb, bien qu'elle soit masquée au voisinage du littoral par la sédimentation néritique. Au Sud du cap Blanc, à partir de Oualidia, tandis que l'isobathe de 4 000 m s'éloigne du continent pour passer au large des îles Canaries, les profondes indentations des isobathes font apparaître le relief très tourmenté du talus continental, entaillé par de nombreuses dépressions. En deux points seulement le plateau s'avance en forme de môle vers le large, devant le cap Hadid et plus nettement encore à la hauteur du cap Tafelney. Immédiatement au Sud, enfin, au large du cap Ghir, qui marque l'extrême pointe du Haut-Atlas, deux profondes vallées rapprochent l'isobathe de 1000 m à une vingtaine de kilomètres du rivage, pour faire place ensuite à un talus plus régulier, bien qu'on y distingue encore deux vallées sous-marines fort nettes, quoique peu profondes, paraissant prolonger l'oued Sous et l'oued Massa.

Indiquons pour terminer que les travaux de la mission hydrographique du Maroc, outre les résultats scientifiques très divers auxquels conduira leur exploitation complète, ont permis d'enrichir la cartographie marine de 31 cartes à des échelles allant de 1/10 000 à 1/800 000 et dont la plupart ont déjà été publiées.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Quelques observations géophysiques et astronomiques effectuées en ballon dans la stratosphère.* Note (*) de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

Étude de la diffusion atmosphérique à l'altitude de la tropopause et mesure de la teneur en vapeur d'eau de la stratosphère. Application pour certaines observations astronomiques.

1. — Le 20 novembre 1958 j'ai lâché dans l'atmosphère un dispositif aérostatique constitué par le groupement de 30 gros ballons-sondes en caoutchouc dilatable. Ces ballons étaient attachés le long d'un câble de nylon d'une hauteur totale de 150 m, de manière à former tous les 13 m une grappe de trois ballons, les trois ballons supérieurs étant isolés. Chaque ballon possédait une force ascensionnelle voisine de 7 kg, de sorte que le dispositif permit d'emmener jusque dans la stratosphère une nacelle contenant 140 kg d'instruments d'observation automatique.

Ces instruments ont enregistré, à la demande de différents organismes, plusieurs données météorologiques, géophysiques et radioactives.

L'équipement comprenait en particulier une caméra visant l'horizon sur un champ de $60 \times 80^{\circ}$. Cette caméra exposait une image tous les 3/4 de seconde sur une émulsion reproduisant la couleur. Son but était de mettre en valeur les variations de la diffusion atmosphérique avec l'altitude, plus particulièrement au voisinage de la tropopause.

La grappe de ballons fut lâchée de telle sorte qu'elle franchit la tropopause, à 9 700 m, peu après le lever du Soleil. Des couches diffusantes, vivement éclairées horizontalement dans la direction du Soleil, et vues par la tranche, peuvent s'illuminer de la sorte d'un très vif éclat; elles se projettent de plus sur le fond très sombre du ciel d'altitude, ce qui donne à la méthode une sensibilité extrême.

Le jour du vol on observait au sol entre les bancs de brouillard un ciel bleu limpide. Cependant la caméra pointée en direction du Soleil enregistrait à l'altitude de 8 450 m une nappe lumineuse mince sous forme d'une barre horizontale brillante, qui s'effaça à 8 500 m pour donner naissance à une autre barre, éblouissante, laquelle s'affaiblit à son tour aussitôt que la nacelle dépassa l'altitude correspondante. Deux autres nappes s'illuminèrent entre 8 750 et 8 900 m, très nettes et rapprochées bien que le ciel restât parfaitement sombre entre elles deux; puis deux autres d'éclat inégal vers 9 300 m, une très faible à 9 400 m, deux autres faibles à 9 500 et 9 600 m, accompagnées de quelques bandes diffuses à 9 700 m lors du passage par la tropopause.

Ces nappes diffusantes s'étendaient donc en couches parfaitement stratifiées, ayant souvent pour épaisseur quelques dizaines de mètres seulement.

Elles correspondent à très peu de particules et elles auraient échappé complètement à des procédés d'observation moins sensibles.

A 22° de part et d'autre du Soleil on remarque sur presque toutes les images des accumulations de lumière. Celles-ci proviennent du phénomène de halo et elles apprennent que ces nappes sont constituées par des cristaux prismatiques de glace. Comme ces taches semblent étalées par diffraction sur près de 3°, il faut conclure que les cristaux, très petits, ont seulement une vingtaine de microns de largeur de base.

La dernière image du film est obtenue à 9 800 m, environ 100 m au-dessus de la tropopause. Le phénomène semble changer brusquement de structure car les nappes stratifiées font place à un brouillard très ténu, mais diffus. Les cristaux raréfiés environnaient complètement la nacelle et le halo de 22° était visible, pâle et large, dans tout le champ.

2. — J'ai préparé ensuite une expérience plus importante, groupant 100 ballons le long d'un câble de 450 m de haut. La charge de 450 kg était constituée par une cabine sphérique en métal mince, de 1,80 m de diamètre, étanche et climatisée. Cet habitacle très léger supportait un télescope astronomique de 50 cm de diamètre. L'instrument éclairait un spectrophotomètre polarisant photoélectrique, réglé pour isoler et mesurer l'intensité de la bande 1,4 μ de la vapeur d'eau dans les spectres des différentes planètes et de la Lune. J'avais mis au point ce type d'instrument en 1954 et je l'avais déjà utilisé en ballon jusqu'à 7 000 m (1), (2).

Le 22 avril 1959 j'ai pris place à bord et le dispositif fut lâché de Villacoublay à 19 h 10 m T. U., peu après le coucher du Soleil. A 21 h 10 m, vers l'altitude de 10 500 m, j'observais par l'un des hublots la ligne horizontale parfaitement tranchée de la tropopause; la partie inférieure, diffusante, semblait presque phosphorescente sous la lumière de la Lune. Au-dessus, l'air de la stratosphère se montrait parfaitement pur. Les étoiles brillaient dans le ciel sombre, immobiles et complètement dépourvues de scintillation. L'aérostat s'est stabilisé à 13 200 m, où je suis resté un peu plus de 3 h. J'ai pointé le télescope principalement sur Vénus et sur la Lune. J'ai effectué plusieurs autres observations, puis ai provoqué la descente par rupture du câble porteur des ballons, dans son tiers supérieur, à l'aide d'une cartouche explosive commandée par radio depuis la nacelle. Le retour à la terre a eu lieu à 0 h 20 m à Prémery dans la Nièvre.

Sur la Lune le spectrophotomètre donnait encore à l'altitude maximale une déviation forte, indiquant que la stratosphère contient de la vapeur d'eau en quantité importante. L'intensité de la bande 1,4 μ donnait, après les corrections de pression et de température, une quantité d'eau condensable comprise entre 0,010 et 0,015 g/cm^2, entre 13 000 m et la limite supérieure de l'atmosphère. Pendant la descente cette quantité fut trouvée ensuite un peu supérieure, soit environ 0,017 g/cm^2 à 9 500 m.

Comme l'air complètement saturé d'eau à — 56° C contient environ 1,3 mg/cm^2/km, il faut admettre le fait mal connu que la stratosphère

terrestre semble presque saturée de vapeur d'eau sur une grande partie de son épaisseur.

3. — Les résultats géophysiques précédents éclairent certains problèmes d'observation astronomique.

Au-dessus de la tropopause la brillance s'abaisse brusquement à une valeur très voisine de celle donnée par la diffusion moléculaire pure, laquelle vaut 2.10^{-7} fois celle du disque solaire, et elle devient presque 50 fois plus faible que la brillance de la couronne solaire au bord du disque. Un petit coronographe dans lequel la lentille et le disque occulteur seraient remplacés par un cache éloigné permettrait d'étudier en plusieurs domaines spectraux la forme, la brillance et la polarisation de la couronne solaire.

D'autre part, le télescope à spectrophotomètre utilisé permet de rechercher de faibles traces de vapeur d'eau dans les atmosphères des planètes Mars et Vénus, avec une sensibilité nettement supérieure à celle des méthodes spectroscopiques ordinaires. Toutefois, pour réduire suffisamment l'absorption due à la vapeur d'eau de la stratosphère, il sera préférable que je m'élève à une altitude encore plus grande.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 954.

(2) A. Dollfus, *L'Astronomie*, septembre 1959.

(3) En 1954, j'avais déjà trouvé une quantité d'eau de 0,026 g/cm² entre 7 000 m et la limite supérieure de l'atmosphère (valeur corrigée de la pression).

MYCOLOGIE. — *Les bases actuelles de la systématique des Pyrénomycètes et le cas du* Melogramma spiniferum. Note de M. **Gaston Doguet**, transmise par M. Roger Heim.

Trois systèmes sont actuellement proposés comme bases d'une classification naturelle des Ascomycètes et, en particulier, des Pyrénomycètes.

Le premier, dû à Nannfeldt [1], fondé sur l'organogénie et la structure des ascocarpes, oppose les formes *ascoloculaires*, dont les asques se développent dans les loges d'un stroma dépourvues de paroi périthéciale propre, aux formes *ascohyméniales* dont la fructification est un périthèce possédant toujours une paroi propre, même lorsqu'il se trouve inclus dans un stroma. L'organogénie de la plupart des Pyrénomycètes n'étant pas connue, les mycologues ont recours, pour distinguer les deux groupes, à des caractères structuraux qui ne se rencontrent généralement que chez l'un ou l'autre; des paraphyses vraies, nées le long de la paroi de la cavité ascogène et libres à leur extrémité, ainsi qu'un ostiole d'origine schizogène tapissé de périphyses, n'existent, semble-t-il, que chez les formes ascohyméniales.

Le second a été proposé par Luttrell [2] qui estime que les Ascoloculaires constituent un groupe par convergence d'espèces d'origines variées, préfère une classification basée sur la structure de la membrane et le mode de déhiscence des asques, et distingue les *Bituniqués* (asques à deux tuniques non soudées, l'interne se dégainant de l'externe lors de l'éjection des spores; déhiscence dite de type « Jack in box ») et les *Unituniqués* (tous les autres cas). Les Bituniqués correspondent à la majorité des Ascoloculaires, et Luttrell propose pour eux la sous-classe des Loculoascomycètes [3]. Les Unituniqués renferment quelques formes ascoloculaires mais, pratiquement, correspondent aux Ascohyméniales.

Le troisième système, précisé par Chadefaud à la suite de nombreuses recherches et résumé en 1955 [4] a pour base la structure de l'appareil apical des asques. Deux groupes peuvent être définis, d'une part les *Nassascés* dont l'appareil apical contient une nasse et pas d'anneau, d'autre part les *Annellascés*, dont l'appareil apical contient en principe un ou plusieurs anneaux et pas de nasse.

Ces trois systèmes ne fournissent pas trois classifications distinctes, car ils se superposent sensiblement et, le plus souvent, un Pyrénomycète possède des caractères qui en font :

soit un Ascoloculaire, Bituniqué, Nassascé;

soit un Ascohyménial, Unituniqué, Annellascé.

Or, d'une longue étude que nous avons consacrée au *Melogramma spiniferum* (Wallr.) De Notaris, découlent les faits suivants :

1° Les périthèces du *Melogramma spiniferum*, inclus dans un stroma, ont une paroi nettement distincte de la masse stromatique; leur cavité

est tapissée par un hyménium composé d'asques et de vraies paraphyses nées le long de la paroi et libres à leur extrémité; leur col est traversé par un canal empli de périphyses. Leur structure correspond donc exactement à celle des périthèces des formes ascohyméniales et les Mélogrammatacées ont toujours été rangées parmi elles auprès des Diatrypacées et des Xylariacées.

2° La membrane des asques, double, comprend une tunique externe très fine et une tunique interne d'épaisseur variable. L'appareil apical est réduit à un simple anneau dont la moitié supérieure est plongée dans la tunique interne et la moitié inférieure au contact direct de l'épiplasme. Cet anneau est colorable intensément par divers colorants, en particulier par le vert Janus et le rouge Congo, mais il n'est pas amyloïde. Il n'existe aucune trace de nasse. L'appareil apical des asques du *Melogramma spiniferum* appartient donc, sans doute possible, au type Annellascé Diaporthéen défini par Chadefaud.

3° Dès qu'ils sont au contact de l'eau, les asques entrent en déhiscence. Leur tunique externe s'ouvre au sommet, leur tunique interne s'allonge plus ou moins rapidement en conservant l'anneau à son extrémité, tandis que l'épiplasme et les spores passent dans la partie dégainée; puis la tunique interne se gélifie et libère son contenu ainsi que l'anneau. Ce phénomène, observé entre lame et lamelle, a lieu vraisemblablement dans la région supérieure de la cavité périthéciale qui, chez les périthèces âgés, est toujours emplie d'une masse d'ascospores libérées des asques, mêlées à des anneaux apicaux également libres; les sommets des paraphyses sont disparus, probablement gélifiés comme les tuniques internes des asques. La masse des ascospores s'engage ensuite dans le canal du col et gagne la sortie. Bien que les spores ne soient pas éjectées directement hors du périthèce par les asques, la déhiscence de ceux-ci est indiscutablement de type « Jack in box ». Le *Melogramma spiniferum* appartient donc au groupe des Bituniqués.

Ainsi, contrairement à la règle générale, le *Melogramma spiniferum* est à la fois Ascohyménial par la structure de ses périthèces, Annellascé par l'appareil apical de ses asques, Bituniqué par leur mode de déhiscence et les principes posés par Luttrell (Ascohyménial = Unituniqué) et par Chadefaud (Annellascé = Unituniqué) se trouvent en même temps en défaut.

Une telle exception ne retire rien à la valeur générale des conceptions de Luttrell et de Chadefaud, mais elle présente un double intérêt :

— d'une part, elle prouve qu'il serait dangereux de se contenter d'une étude fragmentaire d'une espèce pour fixer sa place dans la classification; l'organogénie des ascocarpes ou, au moins; leurs détails structuraux, l'appareil apical des asques et leur mode de déhiscence doivent toujours être pris ensemble en considération;

— d'autre part, elle montre qu'entre les deux grands groupes de Pyrénomycètes, aux caractères bien définis, existent des formes intermédiaires. Quelques cas semblables, par exemple celui des Coronophorales qui sont des Ascoloculaires à asques Unituniqués et quelquefois nassés (*Bertia moriformis*) étaient déjà connus. La découverte et l'étude complète d'autres exceptions permettront sans doute de mieux connaître les relations naturelles entre les groupes fondamentaux.

(1) J. A. NANNFELDT, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis*, 4e série, 8, 1932, 368 pages.
(2) E. S. LUTTRELL, *Univ. Missouri Studies*, 24, 1951, p. 1-120.
(3) E. S. LUTTRELL, *Mycologia*, 47, 1955, p. 511-532.
(4) M. CHADEFAUD, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 71, 1955, p. 325-337.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les divers types d'association chromosomique au cours de la prophase méiotique.* Note de Mme **Jacqueline Vazart**, présentée par M. Raoul Combes.

Un nouveau type d'association chromosomique s'établissant au zygotène entre chromosomes apparentés a été décrit chez des Ombellifères et reconnu chez un certain nombre d'espèces végétales appartenant à des familles variées. L'étude de ces associations, nommées « supplémentaires », pourrait contribuer à la classification naturelle des espèces.

Depuis les études de Darlington et de son école, les cytologistes ont coutume de distinguer deux types d'associations chromosomiques au cours de la prophase hétérotypique : l'association primaire de deux chromosomes ou de deux portions de chromosomes homologues au zygotène (c'est pourquoi on la nomme aussi synaptique), et l'association « secondaire » qui s'établit entre chromosomes non homologues.

L'association synaptique peut intéresser plus de deux chromosomes si des segments homologues se trouvent inclus dans des chromosomes appartenant à des paires différentes (chez des polyploïdes ou des hybrides d'interchange). Néanmoins, au zygotène, en un point donné, l'accouplement ne se réalise jamais qu'entre deux éléments. Tout le long de son trajet, un même chromosome se trouve alors apparié tantôt à l'un de ses homologues, tantôt à l'autre; il y a échange de partenaires en un ou plusieurs points du parcours. Si tous les partenaires ainsi associés en un complexe multivalent contractent entre eux les chiasma nécessaires, ce complexe ne se dissocie pas avant la métaphase et peut prendre toute une série de configurations qui ont été décrites par les auteurs anglo-saxons. Le plus souvent la distribution anaphasique se fait ensuite de façon inégale et les noyaux-fils reçoivent un nombre différent de chromosomes. Ce phénomène est d'ailleurs l'une des causes principales de la stérilité partielle des organismes polyploïdes.

L'association secondaire consiste en un simple rapprochement de chromosomes non homologues, immédiatement avant la métaphase. A ce stade les chromosomes ont déjà subi l'association synaptique. En fait on constate simplement que certains geminis ont tendance à se juxtaposer sur la plaque équatoriale, mais on ignore tout des causes et des modalités de ce regroupement. On a pensé que le nombre d'amas chromosomiques alors observés correspondait au nombre de base de l'espèce, les chromosomes rassemblés dans un même groupe dérivant tous d'un même chromosome initial. Cette origine commune leur conférerait une mystérieuse affinité. Il est notable que ces associations secondaires ne sont connues que chez des espèces à chromosomes courts chez lesquelles les premiers stades de la méiose sont impossibles à interpréter. On a d'ailleurs proposé une expli-

cation de ce fait : l'inertie plus faible des petits chromosomes leur permettrait de se déplacer plus facilement que les gros, chez lesquels une telle affinité serait impuissante à se manifester. L'association secondaire serait un phénomène temporaire qui persisterait parfois en anaphase I, mais qui n'aurait aucune influence sur la régularité des phénomènes méiotiques.

L'an dernier, nous observions chez l'*Impatiens Balfourii* des associations chromosomiques multiples datant du synizésis, se maintenant jusqu'en diacinèse, mais ne provoquant aucune perturbation du cours ultérieur de la méiose [1]. Ces associations étant accompagnées éventuellement d'un appariement somatique des sept chromosomes en $3_{II} + 1_{I}$ au cours de la métaphase de la division pollinique, nous en avions conclu que les deux phénomènes étaient dus à l'origine polysomique de cette espèce. Depuis un travail plus récent effectué dans le laboratoire du Professeur Eichhorn a permis d'étendre ces résultats à d'autres *Impatiens*. Toutefois, la nature exacte de ces associations prêtait à confusion; on ne pouvait les qualifier de secondaires, puisqu'elles dataient du tout début de la prophase, et que les chromosomes associés étaient reliés par des tractus chromatiques bien visibles. Il semblait tout aussi difficile de les considérer comme des associations d'origine synaptique, puisqu'elles n'entraînaient aucun trouble dans le déroulement de la méiose.

Plus récemment, nous avons observé chez des Ombellifères des associations de type analogue qui intéressent certains géminis. Elles aussi se matérialisent par la présence de fins tractus reliant les chromosomes et ne troublent en rien l'accomplissement normal des phénomènes méiotiques. Dans le cas présent, nous avons pu constater qu'il s'agissait pourtant bien d'associations synaptiques provenant d'un appariement multivalent au zygotène et donnant lieu, au pachytène, à des figures classiques d'échange de partenaires entre chromosomes appariés.

Le comportement aberrant de ces complexes chromosomiques provient, à notre avis, de l'ancienneté de la polyploïdie ainsi révélée. Le noyau des espèces étudiées, qui appartiennent toutes à des phylums riches en séries aneuploïdes, contient certaines paires chromosomiques en plusieurs exemplaires. Mais, à la suite de remaniements intervenus au cours des temps, ces paires initialement identiques n'ont plus conservé qu'un petit nombre de segments dont l'homologie est assez parfaite pour permettre l'appariement zygoténique. A ce stade, les deux chromosomes d'une même paire, s'ils étaient seuls, s'associeraient étroitement sur toute leur longueur. En présence d'une ou de plusieurs autres paires semblables, certains segments se trouvent en concurrence, et l'appariement se réalise tantôt entre chromosomes appartenant à une même paire, tantôt entre chromosomes étrangers. Mais, étant donnée la rareté des segments communs, les réunions illégitimes demeurent l'exception. Elles ne diminuent que dans une faible mesure le nombre de chiasmas formés entre chromosomes appartenant à une même paire; c'est pourquoi la constitution des géminis s'opère nor-

malement. Néanmoins, aussi minime que soit le parcours sur lequel s'apparient des chromosomes appartenant à des paires différentes, il donne pourtant lieu à l'établissement de chiasmas qui sont à l'origine de l'union entre géminis.

Les géminis s'édifiant régulièrement, les centromères s'orientent de même et la distribution anaphasique est normale. Les deux chromosomes composant un gémini se séparent et chacun conserve éventuellement ses attaches avec un chromosome appartenant naguère à un gémini voisin. Dans chaque noyau-fils on vérifie alors que le nombre de liaisons interchromosomiques est réduit de moitié par rapport au nombre de liaisons existant entre géminis pendant la prophase. Ces associations se délient d'ailleurs définitivement pendant l'interphase qui sépare les deux divisions méiotiques.

Nous proposons de donner le nom d'associations supplémentaires à ce phénomène qui a même origine et même nature que l'association synaptique primaire, mais qui partage avec l'association secondaire le privilège de ne pas dérégler le cours de la méiose. Ce terme traduit le fait que ces associations se surajoutent aux associations primaires, sans pratiquement interférer avec leur effet.

De telles associations supplémentaires existent chez un grand nombre de végétaux. Ayant examiné d'anciennes préparations, nous avons constaté leur présence chez des Solanées, des Graminées, etc. S'il se confirme qu'un phénomène morphologique aussi simple à identifier traduit effectivement une parenté chromosomique, on se trouvera ainsi en possession d'un test particulièrement pratique pour élucider les relations phylogénétiques à l'intérieur de certaines familles.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 126.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Premières recherches sur la nature des hétérosides du Catalpa et sur leur filiation.* Note (*) de Mlle **Marie-Madeleine Chollet**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude des hydrolyses, enzymatique et acide, du catalposide et de l'hétérocatalposide, montre que dans ces hétérosides, de constitution très complexe, un même aglycon se trouve associé à de nombreuses molécules de *d*-glucose-β ainsi qu'à du saccharose et du fructose. Par hydrolyse, ils se transforment en une série d'hétérosides intermédiaires dont l'hétéroside n° 3 du Catalpa.

Mes précédents travaux sur le Catalpa [1] ont mis en évidence une grande complexité dans ses constituants de nature hétérosidique. Son principal hétéroside : le catalposide, est un mélange de produits voisins, et il est accompagné, dans la plante, de l'hétérocatalposide et d'autres hétérosides nconnus.

Pour que plusieurs hétérosides puissent ainsi coexister, un lien doit exister entre eux. En vue de découvrir ce lien, tout en apportant des précisions sur leur nature, j'ai étudié les diverses phases de leurs hydrolyses.

On sait [2] que l'émulsine hydrolyse le catalposide, les 2/5e du poids de l'hétéroside étant libérés sous forme de glucose β, tandis que précipite un aglycon rosé. J'ai suivi cette hydrolyse par analyse chromatographique, utilisant comme séparateur le mélange : pyridine/alcool isoamylique/eau, qui ne fractionne pas les constituants du catalposide. Les substances apparues successivement dans le milieu ont été caractérisées par leurs R_f (R_f du glucose = 30).

Le catalposide utilisé comportait des éléments se volatilisant à 150, 156 et 174°, et d'autres fondant à 219, 224 et 230°. Après entraînement, il apparaissait, par l'urée, sous forme de tache ovale, orangée, de R_f 76.

L'émulsine, après 3 h de contact, a déjà fait apparaître une quantité notable de glucose. Le catalposide est partiellement remplacé par un hétéroside de R_f 92 accompagné de traces d'un autre hétéroside de R_f 86, tous deux révélés par le phtalate, en jaune. Après 24 h, un troisième hétéroside de R_f 83 a pris naissance; après 48 h, le glucose et les hétérosides de R_f 86 et 83 sont devenus abondants. Catalposide initial et hétéroside de R_f 92 ont presque disparu.

Deux jours plus tard, l'hétéroside de R_f 83 prédomine. Sur les chromatogrammes, une traînée entre la tache de cet hétéroside et le spot du glucose ($83 < R_f < 30$) indique l'apparition d'une série de produits intermédiaires aux R_f décroissants. Une tache révélée par le phtalate, en rose, près du point de départ du cheminement (R_f 4) annonce une nouvelle série d'hétérosides aux R_f inférieurs à celui du glucose.

Après 10 jours d'hydrolyse, on peut discerner, dans la traînée, une série de centres (R_f 73, 68, 61, 57, 50, 44 et 38). Ceux-ci, contrairement aux hété-

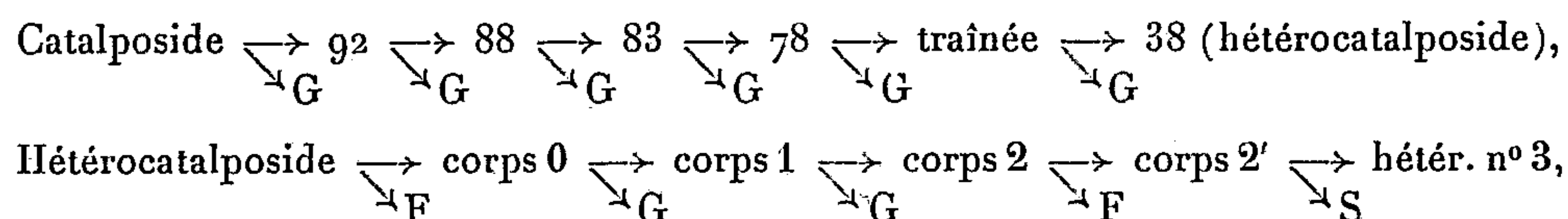
rosides précédents, sont, à mesure que leurs R_f diminuent, de mieux en mieux révélés par l'urée, en rose. Dans la partie supérieure des chromatogrammes, le nombre des taches a augmenté. Après trois semaines, seuls subsistent les hétérosides situés au-dessus du glucose. On peut alors distinguer : le corps 0 au-dessus du stachyose, les corps 1 et 1′, entre le stachyose et le raffinose, les corps 2 et 2′, entre le raffinose et le saccharose, et l'hétéroside n° 3 de la plante, entre le saccharose et le glucose; comme sucres libérés, outre le glucose très abondant, un peu de saccharose et de fructose.

L'hydrolyse acide reproduit les stades obtenus avec l'émulsine, sans suivre la même voie, ce qui confirme que le glucose n'est pas le seul ose du catalposide. Le corps 2′, révélable par l'urée, apparaît très tôt et coexiste avec les produits situés sous le glucose. Quand l'hydrolyse chlorhydrique est plus poussée, les hétérosides à grands R_f disparaissent, comme avec l'émulsine, tandis qu'apparaissent ceux aux petits R_f, l'ordre d'apparition de ces derniers étant inversé, le corps situé au-dessus du saccharose se formant le premier, puis celui situé sous le raffinose, puis celui sous le stachyose.

Ainsi, à partir du niveau de l'hétérocatalposide, les hydrolyses acide et enzymatique ne suivent pas la même voie. L'acide dont l'action n'est pas spécifique, décroche un autre sucre que du glucose et il se forme des hétérosides aux R_f de plus en plus petits, tandis que l'émulsine, incapable de suivre cette voie, fait apparaître les produits en ordre inverse.

L'hydrolyse acide de l'hétérocatalposide conduit aux mêmes résultats, faisant apparaître et dans le même ordre les corps 2, 3, 1, 0, à côté de glucose, saccharose et fructose.

Ces résultats et ceux obtenus par hydrolyse des corps 0, 1, 2, 3 permettent de schématiser, comme suit, la filiation des hétérosides :



cette filiation s'inversant à partir de l'hétérocatalposide, dans l'hydrolyse acide (corps 2 → 3 → 2 → 1 → 0).

S'agit-il d'une ou de deux séries de produits de dégradation de l'hétérocatalposide ? Sans doute deux séries de corps, différents entre eux par une molécule d'ose.

Cette étude biochimique des hétérosides du Catalpa, met en évidence leur complexité. La multiplicité des termes apparus au cours de l'hydrolyse indique que de nombreuses molécules d'oses, surtout de *d*-glucose β entrent dans la constitution de la molécule de catalposide dont le poids moléculaire, certainement élevé, n'a pu être déterminé par cryoscopie, le catalposide s'insolubilisant à mesure du refroidissement de la solution.

Ces oses, par suite de légères variations dans leur mode d'attache à l'édifice moléculaire, seraient responsables de la multiplicité des corps voisins constituant cet hétéroside.

Au cours de l'hydrolyse, sa structure se modifiant, le catalposide réagit à la révélation, tantôt sur le phtalate tantôt sur l'urée.

Cette hydrolyse au moins partielle, se produisant très facilement, en solution, tous les corps intermédiaires sont susceptibles d'exister dans le Catalpa, l'hétérocatalposide et l'hétéroside n° 3 étant les seuls termes à s'y accumuler.

L'hétérocatalposide semble être du catalposide qui a perdu la plus grande partie de son glucose. Quant à l'hétéroside n° 3 de la plante, qui se forme à partir du catalposide et de l'hétérocatalposide, sa molécule tout en étant plus simple est encore complexe, car elle est capable par hydrolyse acide de donner naissance aux hétérosides 2′, 2, 1, 0, en même temps qu'à du fructose, du glucose et sans doute du saccharose.

La biochimie des hétérosides est encore peu connue; le catalposide n'est cependant pas le seul dont la molécule complexe donne lieu, par hydrolyse, à la formation d'une série d'hétérosides de dégradation. Les hétérosides de la Digitale et des Strophanthus en constituent déjà de beaux exemples.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1820; 246, 1958, p. 1074.

(2) *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 677.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de quelques sels de beryllium sur les cellules végétales.* Note (*) de M. **Raymond Garrigues**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le chlorate et le nitrate de beryllium ont un effet inhibiteur rapide sur la croissance et provoquent l'apparition d'anomalies mitotiques. L'action du carbonate de beryllium, moins nocif, est finalement identique mais plus lente, ce qui peut expliquer l'apparition des phénomènes d'endomitose constatés.

L'action du beryllium, en biologie, a été étudiée essentiellement sur des cellules animales (1). Nous avons, dans ce travail, expérimenté sur des végétaux, en prenant comme objet d'étude : *Vicia Faba* L. Les germinations, âgées de 5 jours disposées verticalement dans des tubes à culture en verre, plongent par leur racine dans les solutions des trois sels de beryllium suivants :

1° carbonate de beryllium : à saturation dans l'eau;

2° chlorate de beryllium : à 1 % dans l'eau;

3° nitrate de beryllium : à 1 % dans l'eau.

L'élongation de la racine avec le carbonate, d'abord semblable à celle des témoins, se alentit vers le 4e-6e jour et cesse vers le 8e-10e jour; pour le chlorate et le nitrate un effet inhibiteur se manifeste après 24 h de traitement et l'arrêt de la croissance devient définitif dès le 2e ou le 3e jour. Il y a donc un effet inhibiteur mais plus ou moins accentué suivant les substances, lesquelles peuvent être classées dans l'ordre de nocivité progressive suivante : carbonate, chlorate, nitrate.

Sur le noyau le chlorate et le nitrate exercent un effet brutal; plus ou moins rapidement suivant les échantillons, parfois après 8 h de traitement seulement, les noyaux apparaissent contractés et de forme irrégulière; leur réseau chromatique, de couleur plus sombre que normalement, tend à se disloquer et le nucléole, plus pâle, est entouré d'une auréole périnucléolaire parfois importante; par la suite l'altération du noyau s'accentue et apparaissent des aspects pycnotiques. Avec le carbonate, après un traitement de 8 h, les noyaux sont, les uns d'apparence normale, les autres faiblement contractés. Ces aspects, quasi normaux, persistent pendant plusieurs jours : ce n'est qu'au bout de 4 ou 8 jours, suivant les échantillons, que s'élève le nombre de noyaux contractés et qu'apparaissent des aspects pycnotiques.

Les mitoses, dans les traitements courts au nitrate et chlorate sont encore assez nombreuses; cependant très vite les figures métaphasiques et anaphasiques se raréfient tandis que subsistent des prophases et des télophases. Les chromosomes, dans l'ensemble prennent un aspect pâteux; leur clivage devient indistinct et ils s'étalent dans une zone cellulaire qui ne présente aucune organisation semblable à celle du fuseau. Aussi certaines

télophases sont particulièrement atypiques (*fig.* 1) et montrent des masses nucléaires irrégulières réunies par des ponts chromosomiques; si la cellule-mère a pu se diviser le pont chromosomique traverse la nouvelle membrane; dans le cas contraire la cellule devient tétraploïde avec un noyau de forme anormale. Ces aspects se retrouvent dans les traitements les plus longs mais avec tendance à la pycnose. Le cytoplasme est très vacuolisé et l'emplacement, la dimension, la forme des vacuoles déterminent bien souvent l'allure de la figure mitotique irrégulière.

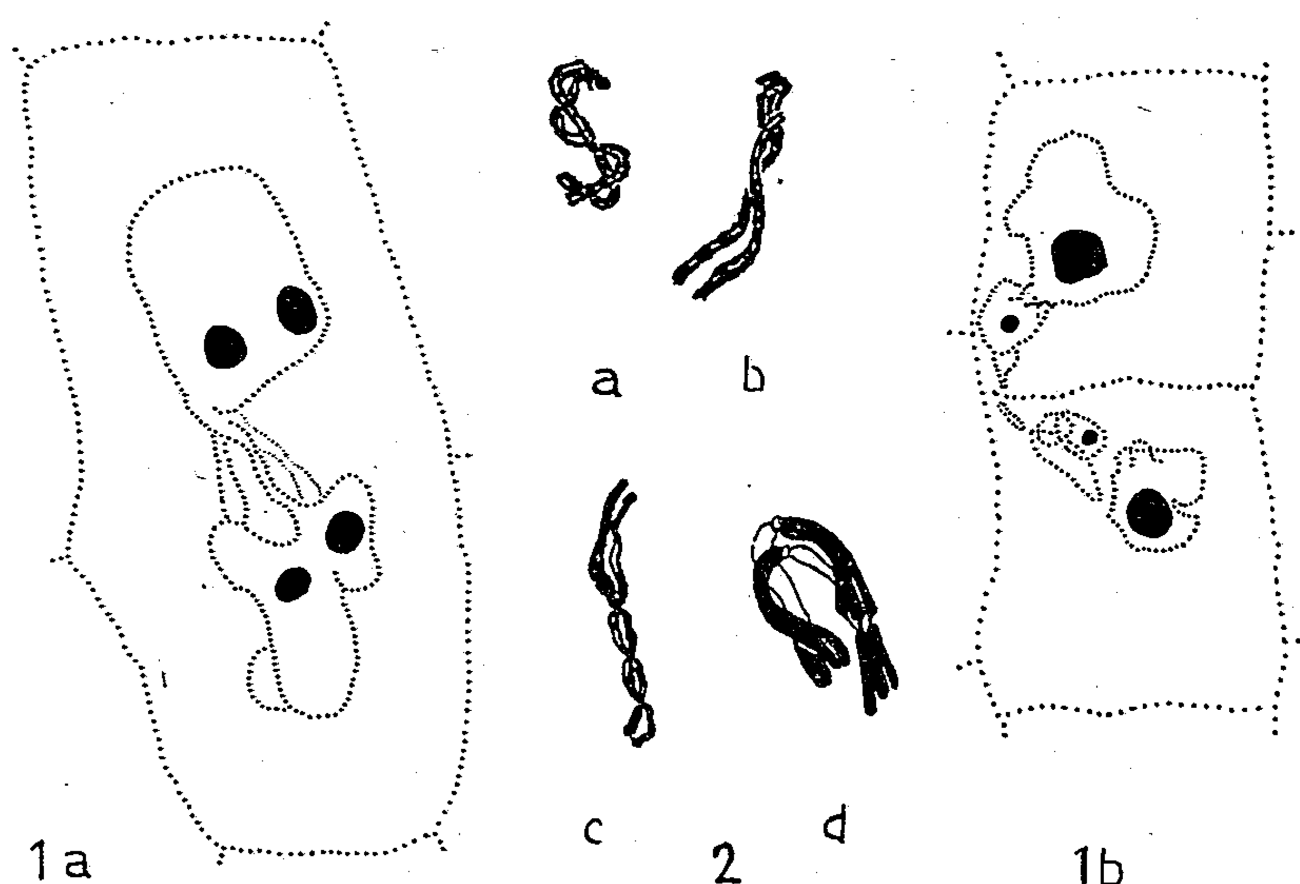


Fig. 1. — Deux aspects de la mitose, montrant l'irrégularité de la télophase, observés dans les racines traitées par le carbonate de beryllium; des figures analogues s'observent aussi mais plus rapidement dans les racines traitées au nitrate et au chlorate de beryllium. *a*, la cellule s'est partagée, mais le noyau est fragmenté; *b*, cellule non partagée noyau avec ponts chromosomiques (G × 1425).

Fig. 2. — Aspects endomitotiques.
a, *b*, *c*, à la prophase (G × 1750); *d*, à la métaphase (G × 2240).

Dans les racines traitées au carbonate, d'une manière générale, les chromosomes et les figures de mitose restent sans changement; cependant le nombre de ces dernières diminue avec la prolongation du traitement. A côté, apparaissent, assez vite, des figures atypiques, peu nombreuses, dont les aspects sont divers : noyaux en cours de restitution de forme irrégulière, avec becs, réunis par un ou plusieurs ponts chromosomiques; micronoyaux, etc. Les chromosomes prennent un aspect pâteux et le fuseau se définit mal. Il s'ensuit la polyploïdie de la cellule. Nous avons de plus observé au niveau des figures prophasiques et métaphasiques des aspects particulièrement intéressants d'endomitose : l'appariement des filaments prophasiques a lieu non entre deux filaments simples, mais entre deux paires de filaments, qui présentent d'ailleurs des enjambements particulièrement nets (*fig.* 2). Les chromosomes métaphasiques sont eux aussi du même type et l'on

aperçoit très nettement le dédoublement de chaque satellite (*fig.* 2 *d*). Ces métaphases endopolyploïdes sont, certaines, d'aspect classique, mais il en est d'autres qui font penser à une sorte d'étalement des chromosomes dans la cellule ou le fuseau. Nous n'avons pu voir la séparation anaphasique de ces chromosomes car nous n'avons observé ces aspects que dans une seule racine (durée du traitement : 2 jours), où ces figures étaient peu nombreuses. Le cytoplasme finit, dans ces racines, par être très fortement vacuolisé.

Les différences observées, aux concentrations utilisées, entre les diverses solutions, sont des différences de degré plutôt que des différences de nature. Le chlorate et le nitrate de beryllium ont un effet rapidement toxique sur les racines et bloquent de même façon la croissance et les mitoses; les noyaux s'abiment très vite, les chromosomes eux-mêmes sont altérés et des figures atypiques de mitose apparaissent rapidement; ces dernières s'observent encore dans les derniers jours du traitement mais correspondent en fait à des figures arrêtées dès le début de l'expérience; il y a tendance à la pycnose.

Le carbonate a un effet, moins rapide. La croissance cesse seulement au bout d'un certain temps, les figures de mitose d'abord apparemment normales, finissent par devenir atypiques, avec génèse d'ensembles nucléaires polyploïdes; enfin il peut se manifester de l'endopolyploïdie. Le devenir des noyaux et des figures de mitose est donc le même qu'avec les deux premières solutions mais les processus d'altération sont plus lents, permettant peut-être l'apparition de l'endomitose observée.

Les effets constatés se retrouvent avec plus ou moins d'intensité dans les essais faits en culture de tissus animaux; cependant l'allongement de la métaphase animale constatée par divers auteurs n'a pas été observé ici; par ailleurs, c'est la première fois qu'est signalé un processus d'endopolyploïdie. La diversité des concentrations employées peut expliquer en partie les différences de comportement, mais joue aussi la différence propre aux deux types de cellules. Les anomalies mitotiques décrites présentent aussi une certaine parenté avec celles de tumeurs diverses et en particulier du cancer. Il est intéressant de signaler ici que le beryllium est l'agent tumoral de sarcomes osseux ([2]). Enfin l'action des sels de beryllium sur la croissance, la mitose et le cytoplasme sont à rapprocher des effets engendrés par l'acide disuccinoyl-peroxydique (DSP) sur le même échantillon ([3]); cependant le DSP n'a jamais provoqué l'apparition de figures endopolyploïdes.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

([1]) *Voir* principalement : H. TUCHMANN-DUPLESSIS, *Bull. Histol. app.*, 27, 1950, p. 116-117; M. CHÈVREMONT et H. FIRKET, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 938-940; *Arch. de Biol.*, 63, 1952, p. 411-428 et 515-535; G. NINANE et R. PEPINSTER, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1269-1271.

([2]) R. TRUHAUT, *Biol. méd.*, 51, 1952, p. 129-148.

([3]) R. GARRIGUES, *Rev. de Cytol. et Biol. vég.*, 18, 1957, p. 105-123.

PROTISTOLOGIE. — *Dékystement, phase trophique et enkystement chez* Plagiopyxis minuta *Bonnet (Thécamœbiens). Incidences systématiques.* Note (*) de M. **Louis Bonnet**, transmise par M. Albert Vandel.

La réalisation de cultures de Thécamœbiens du sol ([1]) du genre *Plagiopyxis* Penard permet d'apporter quelques éclaircissements sur l'éthologie, à peu près inconnue, de ces organismes. Les observations qui suivent concernent *Plagiopyxis minuta* Bonnet ([2]) et complètent celles, fragmentaires, publiées dans un précédent article ([3]).

1. Dékystement. — 1° *Aspect du kyste.* — Le kyste de repos est endogène, sphéroïdal, légèrement comprimé entre les parois dorsale et ventrale du test, dont il occupe la partie postérieure et les deux tiers du volume. La membrane kystique, lisse, jaunâtre, de 2 à 3 μ d'épaisseur montre une surface unie, sans ostiole. L'opacité du cytoplasme s'oppose, dans une grande mesure, à l'observation du noyau.

2° *Détermination du dékystement.* — Les facteurs seront précisés ultérieurement. On peut le provoquer en soumettant les kystes à des alternances de dessiccation et de réimbibition; la dessiccation peut être physique (évaporation du milieu de culture) ou physiologique (évaporation partielle amenant l'hypertonie du milieu).

3° *Processus.* — Après hydratation, les mouvements endoplasmiques deviennent nets. Dans les 4 à 10 h qui suivent, la membrane kystique s'ouvre (déchirure sous poussée cytoplasmique ou résorption locale ?) en face du pseudostome et une partie de la masse cytoplasmique s'extroverse lentement, entourant extérieurement la membrane kystique. Celle-ci, progressivement incorporée au cytoplasme, se plisse puis se divise en quatre ou cinq fragments pelotonnés subsistant quelques heures dans le cytoplasme avant de se résoudre en sphérules jaunâtres. La masse cytoplasmique occupe la partie postérieure du test et émet quelques courts épipodes à extrémité obtuse ou déchiquetée, qui la fixent à la paroi dorso-postérieure. Elle migre vers la région buccale puis, 2 à 4 h après le dékystement, une lame ectoplasmique fait saillie hors du pseudostome et s'étale sous la sole ventrale sans en dépasser les limites. L'organisme entre alors en déplacement sur cette lame à la façon d'une Patelle, à une vitesse de 2 à 5 μ/mn, et abandonne des granulations incluses dans une matière muqueuse qui matérialise la piste.

2. Phase trophique. — Dans cette phase qui dure de quelques heures à plusieurs jours on observe une phagocytose de bactéries par incorporation cupulaire et l'émission de pseudopodes. La lame ectoplasmique ventrale s'allonge vers l'avant du test en produisant des pseudopodes hyalins dont les aspects sont ([3]) :

1° Lame simple lobée, longue et large (50 × 20 μ).

2° Lame digitée à extrémités lobées et parfois coalescentes.

3° Lame digitée à extrémités pointues, parfois coalescentes, jamais effilées et rappelant celles du genre *Phryganella* Penard. Ces trois types se développent seulement sur substrat lisse. Une seule lame est en général émise à la fois.

4° Pseudopodes étroits (5 μ), longs (30 à 50 μ) et cylindriques, lobés, à déplacement assez rapide (développement complet en 20 s environ). Ce dernier type n'est émis qu'au contact de particules assez grosses (tests vides, etc.).

Le déplacement est polarisé : la région pseudostomienne du test se trouve dirigée vers l'avant et les pseudopodes sont presque toujours émis dans le sens de la progression ([3]).

3. Pré-enkystement. — J'ai utilisé ce terme pour désigner un enkystement provisoire avec déshydratation limitée, sous une membrane cuticulaire hyaline et peu épaisse ([3]).

1° *Déterminisme.* — Le pré-kyste se constitue spontanément après une période trophique au cours de laquelle le cytoplasme a augmenté de volume. Il apparaît parfois aussi dans des conditions de déshydratation partielle du milieu.

2° *Processus.* — Quelques heures après le dékystement, une intense activité pulsolique (quatre à six pulsoles dorso-postérieures), précède la formation autour de la cellule, à l'exception de la région pseudostomienne, d'une cuticule hyaline et mince (0,5 à 1 μ) entravant la production d'épipodes. La phase trophique peut se prolonger dans ces conditions pendant plusieurs jours sans que l'activité pseudopodique soit perturbée. Le cytoplasme, privé d'épipodes, n'adhère au test que dans la région buccale. A la fin de la période active, la lame ectoplasmique ventrale se retire dans le test, pendant que la cuticule s'étend à la région buccale de la cellule. Un deuxième feuillet très mince est sécrété intérieurement. Ainsi se forme un pré-kyste endogène, sphéroïdal, à paroi hyaline, renfermant un cytoplasme actif. Le dékystement, comparable à celui décrit plus haut, mais trois ou quatre fois plus rapide, s'effectue spontanément, en culture, sans variation des conditions extérieures, vraisemblablement par suite de l'épuisement des réserves nutritives.

3° *Rôle du pré-kyste.* — La cuticule, déjà observée chez *Plagiopyxis callida* Penard ([4]), est en général considérée comme une formation permanente, invoquée parfois pour expliquer la rareté, voire l'absence de pseudopodes dans le genre ([5]). Or, cuticule et pseudopodes peuvent coexister. J'ai pu vérifier expérimentalement que la forme pré-kyste résiste au moins 8 h à une dessiccation complète du milieu. Le rôle est celui d'un kyste, mais avec déhiscence plus rapide, permettant à l'organisme de supporter la dessiccation du sol et d'entrer en activité à la moindre réhydratation du milieu. C'est aussi une phase d' « attente » lorsque la cellule a accumulé des réserves.

4. ENKYSTEMENT. — Si la déshydratation du milieu se prolonge, la membrane pré-kystique s'épaissit et se pigmente en jaune clair. Les mouvements endoplasmiques se réduisent et s'annulent.

5. REMARQUES. — 1° Le stade pré-kystique offre des analogies avec le « Kapselstadium » de *Trigonopyxis arcula* (Leidy) Penard (6). Il faut certainement voir là un processus d'adaptation à des milieux hygrométriquement variables.

2° La nature ectoplasmique des pseudopodes rappelle à la fois les types « exolobopode » et « réticulolobopodes ». Avec les particularités biologiques décrites plus haut, ce caractère me paraît justifier la création d'une famille nouvelle.

Plagiopyxidæ fam. nov. Diagnose : Test chitinoïde englobant des matériaux exogènes plus ou moins remaniés, et présentant une symétrie bilatérale. Pseudostome toujours ventral, plagiostome et cryptostome. Pseudopodes du type exolobopode naissant d'une lame ectoplasmique extroversée sous la sole ventrale et rappelant aussi le type réticulolobopode. Stade d'enkystement provisoire (pré-kyste), en plus du stade kystique normal. Un noyau avec plusieurs caryosomes périphériques.

(*) Séance du 30 novembre 1959.
(1) L. BONNET et R. THOMAS, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1901.
(2) L. BONNET, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 94, 1959, p. 177-188.
(3) L. BONNET, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 94, 1959, p. 413-428.
(4) E. PENARD, *Rev. Suisse Zool.*, 17, n° 4, 1910, p. 929-940.
(5) R. THOMAS, *Hydrobiologia*, 10, 1958, p. 198-214.
(6) P. VOLZ, *Arch. Protistenk.*, 68, 1929, p. 349-408.

ENTOMOLOGIE. — *Sur l'*Aphænops cerberus *Dieck* (*Insecte Coléoptère*) *et sa larve.* Note (*) de Mme **Sylvie Deleurance**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Biologie. — Le facteur qui domine l'écologie de l'*Aphænops*, Coléoptère troglobie, est la teneur en eau de l'atmosphère. Cette stricte sténohydrie [1] rend compte de la distribution de l'Insecte dans les grottes, où ses déplacements sont canalisés par le réseau humide des surfaces suintantes. Au laboratoire, elle rend techniquement difficile l'élevage de l'*Aphænops.* Cette exigence mise à part, l'éthologie de ce Carabique ne présente rien d'exceptionnel. Les imago des deux sexes creusent de brèves galeries superficielles; ils sont capables de nager, ou de marcher sous l'eau à faible profondeur, sur de courtes distances. Leur alimentation animale est éclectique. La longévité, indirectement mesurée par la mortalité en élevage, serait de l'ordre de trois ans. Tous les deux mois environ, la femelle pond un gros œuf centrolécithe. La position statistique de la ponte semble indiquer que dans son déterminisme, l'hygrométrie locale joue un rôle décisif. La larve naît après deux mois d'incubation. Elle refuse toute nourriture. Nous ignorons encore son évolution ultérieure, mais ses caractéristiques morphologiques et éthologiques suggèrent un développement contracté du type *Speonomuslongicornis.*

Morphologie. — Elle appartient au type larvaire *Trechinæ* (Jeannel) [2]. Mais, la tête menue et dépigmentée, les segments bourrés de matières de réserve, les pattes courtes, les cerques réduits lui donnent une allure trapue et replète, qui la distingue immédiatement des autres larves connues. Elle tire sa coloration laiteuse des corps gras neigeux, bien visibles au travers de téguments extrêmement minces et sans pigment, à l'exception de la pointe des mandibules et des ongles.

La formule chétotaxique est résumée dans le tableau suivant :

	Dorsalement.	Ventralement.
Tête	11 paires de soies	5 paires de soies
Thorax	11 »	Néant
Abdomen	7 »	6 paires de soies
Cerques	3 »	3 »
Tube anal	2 »	2 »

On notera l'absence de pubescence entre les macrochètes dorsaux.

La tête, étroite et courte, est presque carrée. Les pièces buccales et les antennes offrent peu de particularités, mis à part la structure des palpes, de la ligule, et du nasal.

Le palpe maxillaire comprend un prébasal, un basal, un troisième et un quatrième article bien différenciés. Ce dernier montre à sa partie médiane, un étranglement qui figure une articulation. On peut cependant

en douter, car à ce même niveau s'observent quatre organes sensoriels, deux latéraux, un ventral et un dorsal, formés d'une dépression circulaire au centre de laquelle s'insère une sorte d'épine. Comme l'a remarqué Jeannel ([3]) pour le *Trichaphænops*, il y aurait fusion des deux derniers articles.

Le palpe labial présenterait lui aussi une réduction, car on ne distingue en toute certitude que deux articles (y compris le basal), le dernier article étant barré en son milieu comme par une suture. Auquel cas, on constaterait une fusion des trois articles apicaux; le fait a été signalé chez *Aepopsis* (Jeannel) ([4]).

La ligule est figurée par deux macrochètes, chacun d'eux possédant une petite soie à sa base.

Le nasal, légèrement arrondi, montre quelques denticules larges et émoussées. Le lobe médian est très peu saillant.

Conclusion. — On notera que la larve de l'*Aphænops cerberus*, comme celle des *Bathysciinæ* troglobies évolués, ne présente pas de caractères adaptatifs particuliers. Elle possède, au contraire, les caractères simplifiés des larves jeunes. La contraction du développement larvaire (type *Speonomus longicornis*) expliquerait cette remarquable convergence dans l'évolution des formes.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

([1]) L'Insecte, au contraire, tolère d'assez larges écarts de température.

([2]) R. Jeannel, *Arch. Zool. Exp. et Gén.*, 59, 1920, p. 509-542.

([3]) R. Jeannel, *Notes Biospéologiques*, 7, 1952, p. 35-39.

([4]) R. Jeannel, *L'Abeille*, 32, n° 3, 1926, p. 221-550.

PHYSIOLOGIE. — *Diminution de la tolérance à l'insuline chez la Ratte pancréatectomisée totalement maintenue à un niveau glycémique normal.* Note (*) de MM. **Pierre Mialhe** et **René Agid**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La Ratte pancréatectomisée rendue normoglycémique par des injections appropriées d'insuline a une sensibilité accrue à cette hormone; ce fait pourrait être en relation avec la suppression de la sécrétion du glucagon.

Après les premiers résultats de Foglia ([1]), Scow ([2]) a décrit l'évolution extrêmement rapide du diabète chez le Rat pancréatectomisé totalement et mesuré les besoins en insuline de l'animal pancréatectomisé nourri (environ 13 unités par 100 g et par jour; de plus, Scow a indiqué que des injections de 3 mU d'insuline provoquaient une chute importante de la glycémie chez des animaux fortement hyperglycémiques.

Nous avons étudié la tolérance à l'insuline de la Ratte pancréatectomisée dans les conditions où on la mesure habituellement, c'est-à-dire chez des animaux à jeun dont la glycémie est normale au début du test; ces deux conditions doivent être remplies si l'on veut comparer la tolérance à l'insuline de l'animal pancréatectomisé à celle du Rat normal. Nous avons donc été amenés tout d'abord à déterminer la dose d'insuline nécessaire pour maintenir dans les limites physiologiques la glycémie des animaux opérés.

L'expérience a porté sur 21 Rattes pesant de 120 à 175 g. Seize ont été pancréatectomisées et maintenues à un niveau glycémique normal par des injections intrapéritonéales horaires d'insuline; 13 d'entre elles ont été traitées immédiatement après l'opération, et trois, 48 h après (ces dernières ont été maintenues en vie pendant les deux premiers jours par l'administration de glucose et d'insuline). Cinq Rattes opérées à blanc, dont la glycémie a été suivie de façon identique, ont servi de témoins.

1. *Dose d'insuline nécessaire aux Rattes pancréatectomisées non nourries.* — Immédiatement après l'opération, on a administré aux animaux un excès d'insuline (10 à 15 mU/100 g/h) pour combattre l'hyperglycémie due à l'éther; au bout de 3 ou 4 h, pour maintenir une glycémie voisine de la normale, il faut injecter aux Rats opérés une dose moyenne d'insuline variant de 1,8 à 6,3 mU/100 g/h. Les variations de la dose nécessaire d'insuline ne semblent pas être en relation avec le poids des animaux.

2. *Tolérance à l'insuline.* — Chaque animal a subi un à trois tests à l'insuline (*fig.* 1) à partir du moment où sa glycémie est revenue à la normale; pour chaque test, il reçoit une injection intrapéritonéale d'insuline (20 mU/100 g) et l'on arrête pendant 4 h les injections régulières qu'il

recevait auparavant (nous supposons donc que, quand on fait un test à l'insuline chez un Rat normal, le pancréas de celui-ci diminue ou arrête sa sécrétion d'insuline tant que la glycémie reste basse).

Chez les témoins, dans neuf cas sur dix, la glycémie retourne à son niveau de départ 2 h après l'injection. Chez les opérés, dans 16 cas sur 17, la glycémie n'atteint son niveau de départ que 3 ou 4 h après l'injection. Par conséquent, la tolérance à l'insuline semble diminuée chez l'animal pancréatectomisé.

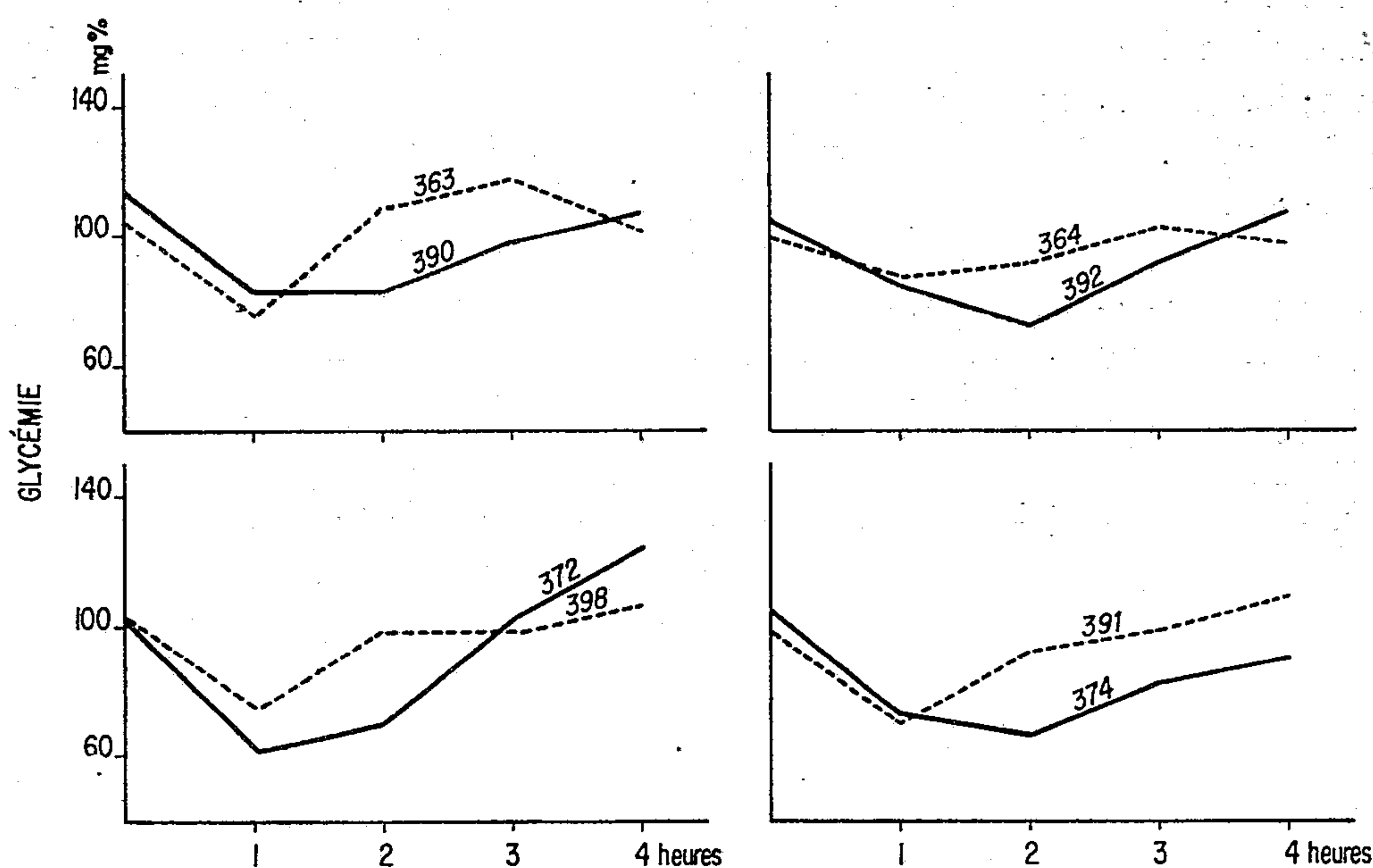


Fig. 1. — Tolérance à l'insuline chez quatre Rattes pancréatectomisées (courbes en trait plein) et quatre Rattes témoins (traits pointillés). Chez les animaux opérés, la glycémie n'atteint son niveau de départ qu'au bout de 3 ou 4 h, au lieu de 2 h chez les témoins; puis la glycémie continue à s'élever si l'on ne reprend pas les injections d'insuline.

Discussion. — Il faut remarquer que les doses d'insuline nécessaires sont déterminées chez des animaux privés de glucagon, hormone dont nous ignorons l'importance chez le Rat; les doses que nous avons utilisées sont donc probablement inférieures à la sécrétion normale du pancréas. Elles sont assez différentes suivant les animaux; nous avions de même trouvé des variations du rapport glucagon/insuline chez le Canard pancréatectomisé ([3]). Si on les compare à celles que Scow a déterminées chez l'animal nourri (environ 550 mU/100 g/h), on voit qu'elles sont extrêmement basses, et laissent penser que la sécrétion d'insuline chez l'animal à jeun est beaucoup plus faible que chez l'animal nourri. Nous ne pensons pas que la diminution de la tolérance à l'insuline soit due au choc opératoire puisque les animaux témoins ont subi une intervention analogue et conservé une tolérance normale, sans que cette hypothèse puisse être absolument exclue.

Par ailleurs, il est intéressant de constater que, comme le Canard pancréatectomisé, mais avec des modalités différentes, le Rat pancréatectomisé répond mal à la fois à l'hyperglycémie et à l'hypoglycémie.

Il est possible que la sensibilité accrue à l'insuline soit due à l'absence de glucagon. Nous ignorons encore si l'administration de cette hormone ramènerait la tolérance à l'insuline à la normale. Notons que les taux élevés de glycogène observés dans le foie des animaux pancréatectomisés [4], [5] pourraient provenir également de la carence en glucagon.

En conclusion, de faibles doses d'insuline (1,8 à 6,3 mU/100 g/h) sont nécessaires pour rendre normoglycémique la Ratte pancréatectomisée à jeun; les animaux pancréactectomisés et traités présentent une diminution de la tolérance à l'insuline, qui est peut-être à rapporter à l'absence de glucagon.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) *Rev. Soc. arg. Biol.*, 23, 1947, p. 107.
(2) *Endoc.*, 60, 1957, p. 359.
(3) P. Mialhe, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 385.
(4) R. Agid et P. Mialhe, *J. Physiol.* (Paris), 50, 1958, p. 102.
(5) R. Agid et P. Mialhe, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3066.

ENDOCRINOLOGIE. — *Identification expérimentale des cellules responsables de la sécrétion de prolactine chez le Rat.* Note (*) de MM. **Marc Herlant** et **Jean L. Pasteels**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat une catégorie spécifique d'éléments acidophiles préside à la sécrétion de la prolactine. Ces éléments s'hypertrophient sous l'influence de la réserpine comme chez la femelle gravide.

De multiples arguments démontrent que la réserpine stimule la sécrétion de prolactine. En effet, elle active la glande mammaire (1), (2), (3), (4), (5), (6), elle provoque une réponse positive au niveau du jabot du pigeon (7), elle accroît la teneur de l'hypophyse en prolactine (8).

Mais, outre l'étude des récepteurs, il nous semble indispensable de pouvoir contrôler cette influence de la réserpine par la mise en évidence au niveau même de l'hypophyse, d'une activation des éléments susceptibles de sécréter la prolactine.

Or, la nature de ces éléments demeure discutée. Pour la plupart des auteurs, la prolactine serait sécrétée par les cellules acidophiles classiques, ce sont ces éléments qui s'hypertrophieraient au cours de la grossesse et de la lactation. Cependant, E. Lacour (9) a signalé chez la Ratte, la Lapine, la Vache et la Jument que ces modifications affectent des éléments acidophiles distincts des cellules α. Herlant (10), Herlant et Racadot (11) ont également observé chez diverses chauves-souris et chez la Chatte l'hypertrophie élective d'une lignée cellulaire distincte chez les animaux gestants ou allaitants.

Tuchmann-Duplessis (12) a décrit, d'autre part, chez des rats traités à la réserpine, une dégranulation des cellules α qu'il interprète comme le signe d'une hypersécrétion de prolactine.

Ce traitement nous offre donc un moyen de vérifier si la prolactine est bien sécrétée par des cellules distinctes.

Pour nous en assurer, nous avons repris l'étude d'hypophyses de rats traités à la réserpine. Il s'agissait, soit de mâles adultes normaux, soit d'animaux soumis à diverses conditions expérimentales, castration, hémicastration, administration simultanée d'un antithyroïdien. Les doses administrées (Serpasil Ciba) allaient de 0,25 mg à 1 mg par kilogramme et par jour, la durée du traitement variait entre 8 et 15 jours. Au total, 32 hypophyses de rats traités ont été examinées, elles ont été confrontées avec celles de mâles normaux d'une part, de rattes gravides d'autre part.

Soulignons que chez tous les animaux traités, la stimulation de la glande mammaire était manifeste.

Au niveau de l'hypophyse, l'un de nous a déjà signalé que la réserpine inhibait l'apparition des cellules de castration mais qu'elle n'entravait

pas le développement des cellules de thyroïdectomie. Mais nous avons observé en outre chez les animaux traités l'hypertrophie constante d'une catégorie d'éléments acidophiles nettement distincts des cellules α. Nous les avons identifiés grâce à une méthode trichromique mise au point par l'un de nous qui associe le bleu d'alizarine à l'érythrosine et au Mallory II. Par cette technique, les cellules α apparaissent en jaune et les éléments auxquels nous faisons allusion en rouge ou en rose. Ces cellules se reconnaissent déjà chez les témoins non traités, mais elles sont alors de très petite taille et très dispersées. Chez les animaux traités par contre, l'image hypophysaire devient très comparable à celle qu'on observe chez la femelle à terme. Tandis que les cellules α demeurent inchangées d'autres éléments acidophiles s'hypertrophient considérablement, leur appareil de Golgi devient très apparent, simultanément, leurs granulations apparaissent très dispersées et semblent se raréfier tandis que l'ergastoplasme envahit progressivement tout le cytoplasme. Comme, d'autre part, l'ergastoplasme présente une nette affinité pour le bleu d'aniline, ces éléments hypertrophiés et partiellement dégranulés se confondent aisément avec des cellules basophiles. Cependant le traitement des coupes à la ribonucléase facilite grandement l'identification de ces cellules. Elles apparaissent alors comme de grands éléments clairs présentant un liséré périphérique de granulations roses.

Par conséquent chez le Rat, les cellules responsables de la sécrétion de prolactine constituent bien une catégorie d'éléments distincts des cellules α classiques. Leur hypertrophie sous l'influence de la réserpine est comparable à celle que nous observons chez la femelle à terme. Les modifications manifestées par l'hypophyse elle-même confirment donc l'action de cette drogue sur la fonction galacto-stimulante du lobe glandulaire.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) R. Gaunt, A. Benzi, N. Antouchak, G. Miller et M. Gilman, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 59, 1954, p. 22.
(2) C. Barraclough, *Feder. Proc.*, 14, 1955, p. 9.
(3) L. Desclin, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1774.
(4) H. Tuchman-Duplessis et L. Mercier-Parot, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 656.
(5) G. Mayer, J.-M. Meunier et J. Rouault, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 524.
(6) J. Lederer et R. de Meyer, *Ann. d'Endocr.*, 20, 1959, p. 377.
(7) G. Lefranc, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1495.
(8) J. Meites, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 97, 1958, p. 742.
(9) F. Lacour, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 248.
(10) M. Herlant, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 89.
(11) M. Herlant et J. Racadot, *Arch. Biol.*, 68, 1957, p. 217.
(12) H. Tuchmann-Duplessis, *Presse Médicale*, 64, 1956, p. 2189.

BIOLOGIE. — *Formation de structures tubulaires par des cellules de tissu testiculaire embryonnaire isolées à l'aide de trypsine.* Note de M. **Mardochée Abraham**, présentée par M. Robert Courrier.

Les cellules isolées obtenues par dissociation enzymatique des testicules embryonnaires de 18 à 19 jours, cultivées *in vitro*, forment des agrégats cellulaires. Dans le cadre de ces agrégats s'organisent des structures tubulaires analogues aux tubes testiculaires.

La dissociation des tissus embryonnaires en leurs cellules constituantes et l'analyse subséquente du potentiel morphogénétique de ces cellules tire son origine des travaux de Wilson (1908). Plus récemment les travaux de Moscona (1952, 1956), etc. ont démontré la capacité qu'ont des cellules embryonnaires isolées d'édifier une structure morphologique qui ressemble au tissu dont elles proviennent. Wolff et Weniger (1954) ont étudié le problème de l'interaction des testicules appartenant à deux espèces de classes zoologiques différentes. En cultivant les testicules en parabiose *in vitro*, ils ont trouvé que les cellules qui migrent des explants unissent les deux organes et forment, au niveau de la soudure, des tubes qui portent la preuve de leur origine double dans les deux types de cellules qui les composent.

Le présent travail porte sur la capacité des cellules testiculaires isolées à reformer, dans des conditions expérimentales, la structure morphologique originale. Comme les expériences sont réalisées sur des testicules embryonnaires de 18 et 19 jours d'incubation, le travail permet aussi de savoir si des cellules d'une phase embryonnaire avancée ont encore cette possibilité.

Méthode. — Les testicules d'embryons de poulet de 18 à 19 jours d'incubation sont introduits successivement dans une solution de Tyrode sans magnésium et calcium pendant 30 mn et dans une solution à 3 % de trypsine à 37° C pendant le même temps ([3]). Puis le tissu est lavé avec de la solution de Tyrode sans magnésium et calcium et mis dans une solution de jus d'embryon de 10-12 jours et de solution de Tyrode ordinaire dans la proportion de 1/1. Ensuite le tissu est dissocié à la pipette. Une goutte de cette suspension cellulaire est mise en culture sur le milieu de Wolff et Haffen (1951) et incubée à 37° C.

Résultats. — Quelques heures après le début de l'incubation, on reconnaît, au milieu de la suspension, une condensation du matériel cellulaire, tandis que la zone périphérique contient le jus d'embryon clair et transparent avec peu d'éléments cellulaires. 24 h après l'incubation, les cellules de cette région forment un amas dense. L'analyse histologique montre une agglomération confuse des cellules conjonctives, épithéliales et germinatives,

qui composent le testicule normal. Il n'y a aucune organisation histologique caractéristique.

Après 2 jours de culture, l'examen histologique révèle quelques changements. On remarque un début d'organisation épithéliale et surtout la formation d'une capsule de cellules conjonctives qui entoure l'explant.

Des modifications continues à l'intérieur de l'explant aboutissent dans 65 % des cas à la formation de structures tubulaires observables après 4 à 7 jours de culture. Une analyse exacte du phénomène est impossible à l'heure actuelle, mais il paraît être lié à une forte prolifération épithéliale et conjonctive. Dans la masse des cellules apparaissent des cordons de tissu conjonctif qui séparent des amas de tissu épithélial. La masse cellulaire prend l'aspect d'un tissu organisé dont les cordons épithéliaux et les tubes présentent une certaine ressemblance avec le tissu testiculaire.

Dans des cas très rares, on observe des spermatogonies dans la paroi de l'épithélium des tubes. Dans la plupart des cas, on trouve dans le stroma des cellules germinales entourées de cellules conjonctives. On rencontre souvent les cellules germinales par groupes de 2 ou 4. Ce fait suggère la possibilité d'une mitose qui se serait produite peu de temps avant la fixation de l'explant.

L'aspect général des explants est sain. Le contour très net des noyaux indique une très bonne survie même après 11 jours, durée maximale de la culture.

En ce qui concerne l'influence réciproque des trois éléments cellulaires (épithélial, conjonctif et germinatif) sur le processus morphogénétique, on doit prendre en considération les observations suivantes :

a. Les tubes réorganisés dans l'explant sont entourés de cellules conjonctives;

b. La formation des tubes apparaît en premier lieu au bord de l'explant, au contact des cellules conjonctives qui forment la capsule;

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Cellules des testicules après la dissociation par la trypsine (G × 830).

Fig. 2. — Comme figure 1. Cellules de testicules, parmi elles un gonocyte (G × 2 050).

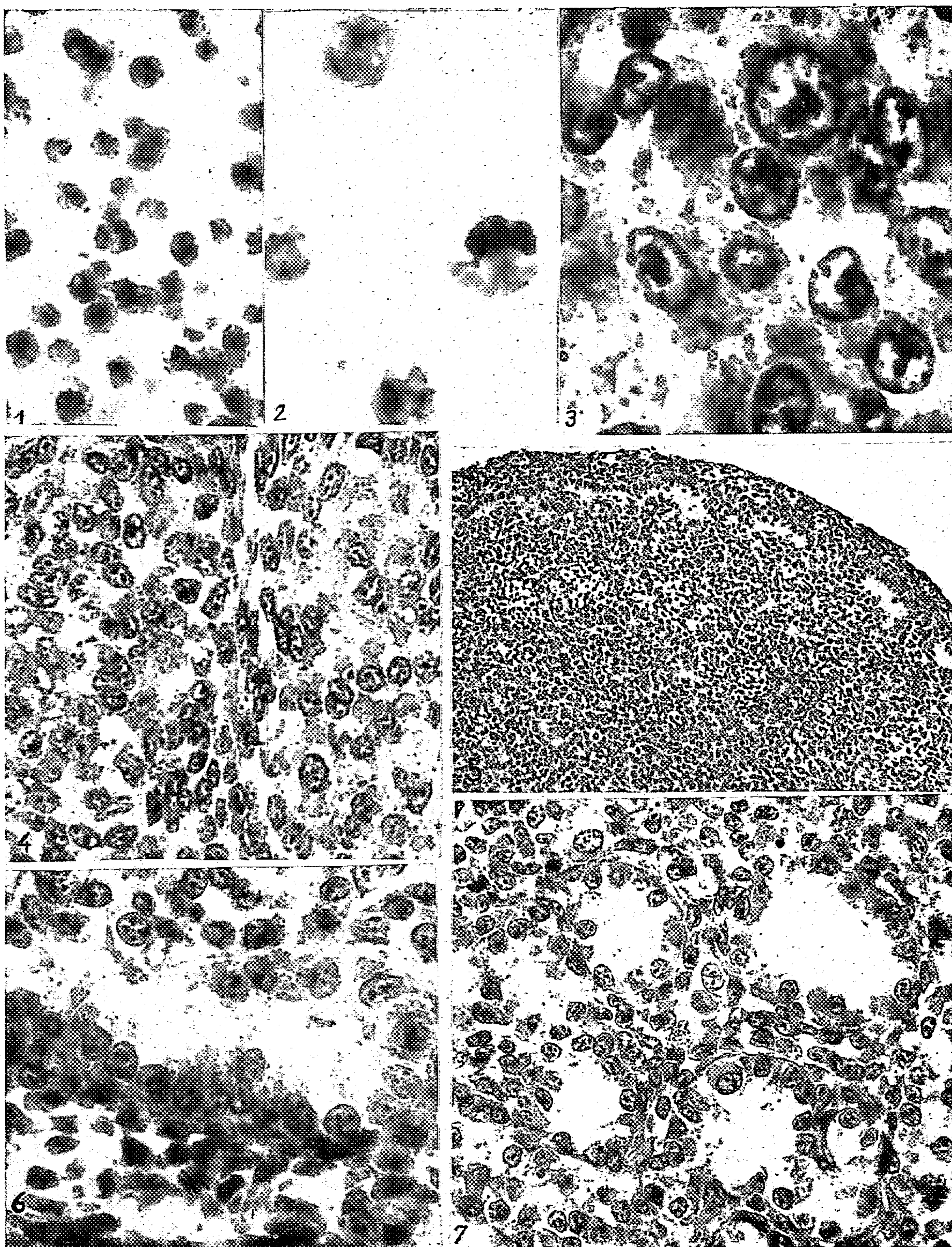
Fig. 3. — Agrégat non organisé formé à partir des cellules isolées. Après 24 h de culture Un gonocyte dans la masse des cellules épithéliales et conjonctives (G × 1720).

Fig. 4. — « Pénétration » des cellules conjonctives dans la masse des cellules non organisées. Après 2 jours de culture (G × 830).

Fig. 5. — Début de la formation des tubes à la périphérie des cultures. Après 4 jours de culture (G × 100).

Fig. 6. — Cellules conjonctives en connection étroite avec le tube formé. Après 7 jours de culture (G × 1000).

Fig. 7. — Groupe de quatre tubes. On remarque la connection étroite entre les cellules conjonctives et les tubes. Après 7 jours de culture (G × 690).


1
2
3
4
5
6
7

c. La pénétration du tissu conjonctif qui divise la masse épithéliale précède l'organisation épithéliale;

d. Dans un des explants, après 7 jours de culture, on remarque un groupe de cellules conjonctives entourées par un tube épithélial. Le tube ainsi formé est inversé, la partie basale des cellules (noyau) s'appuie sur les cellules conjonctives.

Ces observations permettraient peut-être de formuler une hypothèse de travail analogue à celle de Grobstein (1953) concernant le rôle inducteur des cellules conjonctives sur les cellules épithéliales dans le processus morphogénétique de la formation des tubes.

L'intérêt particulier du présent travail réside dans le fait que les cellules d'un tissu bien différencié (18-19 jours d'incubation) possèdent encore la capacité de se réorganiser, après la dissociation du tissu. Les travaux publiés sur les réorganisations cellulaires portent surtout sur des stades jeunes du développement embryonnaire.

(1) C. GROBSTEIN, *J. Exp. Zool.*, 124, 1953, p. 383-414.
(2) A. MOSCONA et H. MOSCONA, *J. Anat.*, 86, 1952, p. 287.
(3) A. MOSCONA, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 92, 1956, p. 410-416.
(4) H. V. WILSON, *J. Exp. Zool.*, 5, 1908, p. 245-258.
(5) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 439.
(6) ÉT. WOLFF et J. P. WENIGER, *J. Emb. Exp. Morph.*, 2, 1954, p. 161-171.

(Université hébraïque de Jérusalem
et Laboratoire d'Embryologie expérimentale
du Collège de France et du C. N. R. S.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Analyse expérimentale par implantation testiculaire de l'hermaphrodisme protandrique rudimentaire chez l'Oniscoïde* Porcellio dilatatus. Note de M. **Jean-Jacques Legrand**, transmise par M. Albert Vandel.

L'implantation d'un testicule chez un hermaphrodite protandre en phase femelle restaure la phase mâle en provoquant une différenciation mâle externe, un développement du tractus mâle et un réveil de la glande androgène. C'est donc le fonctionnement de cette glande qui conditionne l'évolution normale de l'hermaphrodisme protandrique rudimentaire.

J'ai décrit (1) dans une population de *Porcellio dilatatus* récoltée à Corbeil (Seine-et-Oise) une forme particulière d'intersexualité caractérisée par un développement mâle rudimentaire des pléopodes et de l'apophyse génitale et la structure hermaphrodite, d'ailleurs asymétrique, des gonades. Par élevage j'ai démontré que cette intersexualité correspondait à un hermaphrodisme protandrique rudimentaire. L'analyse effectuée à l'aide d'une méthode fondée sur les modalités de la régénération des appendices mâles (2) a révélé que les individus de ce type passent par deux phases sexuelles succédant à l'état initial d'indifférenciation :

— une phase mâle très courte, ne dépassant pas la cinquième mue, pendant laquelle l'apophyse génitale et les endopodites des pléopodes 1 et 2 commencent à se différencier dans le sens mâle;

— une phase femmelle fonctionnelle qui dure le restant de la vie, la différenciation mâle restant stationnaire, bien que le stimulus mâle soit totalement inhibé.

J'ai retrouvé des intersexués de ce type, en proportion notable (12 à 13 %) à Roscoff; par contre d'autres populations, récoltées dans des caves à Poitiers, Ruffec, Tours et Chartres s'en sont montrées indemnes. Enfin une petite population récoltée dans une cave à la Mérigotte (Vienne) m'a procuré un exemplaire de ce type.

Lors de sa capture en avril 1956 l'individu en question se présentait comme une femelle adulte que seul un rudiment d'apophyse génitale pouvait désigner comme un intersexué. Élevé au laboratoire, il mit bas une petite portée de 13 *pulli* en août et effectua en avril 1957 une nouvelle mue parturiale non suivie de mise-bas. Le 28 mai 1957 il reçu deux implantats testiculaires. Son évolution fut suivie, pendant une nouvelle année, d'une période pendant laquelle il effectua cinq mues dont la première fut parturiale mais abortive et les autres normales.

Dès la premiere mue postopératoire il a présenté une différenciation mâle des pléopodes 1 et 2, qui s'est complétée et s'est étendue aux péreioppodes lors des mues suivantes. L'apophyse génitale elle-même a terminé sa différenciation et s'est coaptée avec les endopodites des pléopodes 1.

L'individu présentant une différenciation mâle externe complète, fut sacrifié en juin 1958 et examiné en coupes sériées.

Les deux gonades présentent dans leur partie antérieure un utricule testiculaire, vide de gonies à droite, rempli de spermatocytes à gauche, mais tous deux prolongés par un filament suspenseur contenant des cellules endocrines dont la structure nucléaire (gros caryosomes et nucléole volumineux) témoigne nettement de leur activité sécrétrice d'hormone mâle.

La partie moyenne des gonades offre, à droite seulement, une zone externe constituée par des tronçons de vésicule séminale mâle en activité sécrétrice, mais se terminant en cul-de-sac, rattachés par de fins tractus, d'une part à l'utricule, d'autre part à une importante formation interne, présente aussi à gauche, qui correspond à la transformation d'un ovaire en vésicule séminale sécrétrice. Un oviducte normal se branche sur cette partie. Alors que la gonade gauche ne présente aucune trace de structure femelle fonctionnelle, une zone germinative ovarienne active persiste à droite du côté externe, pleine d'ovocytes en voie de vitellogénèse (noyau dictyé à gros nucléole, grains de vitellus dans le cytoplasme, diamètre cellulaire atteignant 180 μ). Certains ovocytes ont pénétré dans la zone transformée en vésicule séminale et voisinent avec des amas de sécrétions.

Dans leur partie postérieure les deux gonades sont rattachées par de fins tractus à un canal déférent sécréteur aboutissant à l'apophyse génitale.

Cette structure peut s'interpréter de la façon suivante :

On doit distinguer deux origines possibles des parties mâles :

— une partie mâle fondamentale, mise en place lors de la phase mâle initiale, comprenant les utricules, les tronçons de vésicule séminale de la gonade gauche et les canaux déférents;

— une partie mâle secondaire, provenant de la transformation de la zone de maturation ovarienne en vésicule séminale et assurant une connection, d'ailleurs imparfaite, entre utricule et canal déférent. S'il apparaît nettement que la structure ovarienne a régressé au profit d'une extension du tractus mâle, l'hormone mâle a été incapable de provoquer la lyse des ovocytes, comme cela se produit chez une femelle normale ayant reçu un implantat testiculaire. La structure régressée de la zone ovarienne droite rappelle tout à fait celle qu'on observe chez un hermaphrodite protandrique fonctionnel comme *Anilocra physodes* pendant la phase mâle. On peut admettre que dans ces deux cas la constitution génétique hermaphrodite rend les ovocytes insensibles à l'hormone mâle qui bloque seulement la vitellogénèse.

Ainsi l'hormone mâle diffusée par l'implantat a restauré tardivement la phase mâle initiale. Cette restauration a été marquée par une différenciation complète des caractères sexuels secondaires, un comportement sexuel mâle, un développement et une activité glandulaire du tractus,

une reprise d'évolution des gonies demeurées dans l'utricule gauche et, fait important, une reprise de l'activité endocrine du tissu androgène qui est le signe d'une restauration de la phase mâle autochtone.

Inversement on peut se représenter l'évolution normale de l'hermaphrodisme protandrique rudimentaire de *Porcellio dilatatus* comme résultant d'une cessation d'activité plus ou moins précoce de la glande androgène sous l'effet de l'entrée en jeu de facteurs génétiques.

Il est possible d'appliquer à l'hermaphrodisme protandrique des Crustacés Isopodes le schéma imaginé par Goldschmidt ([3]) pour rendre compte de l'intersexualité de *Lymantria dispar.* On doit cependant remarquer que la suprématie plus ou moins tardive du facteur F sur le facteur M, intervenant au point de virage est seulement relative : elle peut être inversée expérimentalement, de même que chez *Anilocra physodes* ([4]), la coexistence prolongée d'un mâle et d'une femelle fait reculer l'époque du point de virage sexuel du mâle.

([1]) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 353 et 1029.
([2]) *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 382.
([3]) *Die sexuellen Zwischenstufen*, Berlin, 1931.
([4]) *Arch. Zool. Exp. Génér.*, 89, n° 1, 1952, p. 1-56, 14 figures.

BIOPHYSIQUE. — *Identification radiocristallographique et aspects cytologiques de la guanine dans le réflecteur des photophores chez* Maurolicus pennanti *Walbaum* (*Téléostéen Maurolicidæ*). Note (*) de MM. **Jean Barraud**, **Jean-Marie Bassot** et **Pierre Favard**, présentée par M. Jean Wyart.

La disposition régulière et intracellulaire des spicules du réflecteur est précisée; leurs caractéristiques de diffraction aux rayons X sont celles de la guanine.

Les organes lumineux des Téléostéens Stomiatidæ comportent généralement une enveloppe externe, *le réflecteur*, qui forme l'enceinte ampullaire ou tubulaire contenant les cellules lumineuses. Chez *Maurolicus pennanti*, ce réflecteur, particulièrement important, est constitué par l'empilement de cellules très allongées (60 μ), de section polygonale, disposées avec grande régularité : longidutinales le long du boyau qui relie les photophores coalescents de la carène, elles s'épanouissent à angle droit à l'insertion métamérique des projecteurs qu'elles tapissent parallèlement à leur axe en épousant leur courbure (*pl.* I, *fig.* 1 et 3).

Le contour de chaque cellule du réflecteur externe est souligné par l'accumulation de *spicules* allongés, réfringents, rigoureusement orientés suivant la longueur de la cellule. Dans la partie interne du réflecteur, les spicules sont plus rares.

Au microscope électronique, les spicules du réflecteur *interne* sont groupés au centre des cellules, laissant apparents le cytoplasme périphérique et la membrane cellulaire (*pl.* I, *fig.* 5). Leur section quadrangulaire est environ de 0,05 × 0,2 μ. Dans le réflecteur *externe*, les spicules, de section plus grande (0,1 × 0,7 μ environ) forment en coupe transversale trois ou quatre couches serrées d'aspect polygonal, dont la plus interne est étroitement accolée au noyau filiforme, tandis que la plus externe s'applique à la membrane cellulaire. Dans les régions distales de la cellule, la zone centrale est occupée par un empilement régulier de spicules (*pl.* II). Autrement dit, dans un faisceau quelconque de cellules formant l'épaisseur du réflecteur, les spicules sont parallèles entre eux et leur axe d'orientation est tangent à la courbure du photophore.

Les spicules manifestent une forte biréfringence (*pl.* I, *fig.* 3 et 4). Leurs caractères de solubilité sont ceux de la guanine ([1]), ([2]); cependant, les réactions générales des purines, en particulier les réactions à l'argent, donnent des résultats négatifs ou douteux à leur niveau. Il convenait donc de confirmer leur nature chimique par une autre technique.

Nous avons utilisé une méthode de *diffraction des rayons X par une poudre cristalline*, dans laquelle un goniomètre mesure les angles de diffraction et un compteur l'intensité des faisceaux diffractés. Les échantillons ont été préparés de la manière suivante : chez une trentaine d'individus de *Maurolicus* conservés au formol salé, les cordons ventraux de photophores

sont isolés et soigneusement débarrassés des éléments calcifiés (nageoires) et musculaires. Après broyage sommaire, les cordons sont traités au xylène (entre deux bains d'alcool) pour éliminer la graisse de la couche conjonctive externe, lavés à l'eau et séchés. Le produit ainsi obtenu est collé sur une lame de verre grâce à un ruban adhésif sur ses deux faces [3]. Lors des mesures, le ruban adhésif donne lieu à des halos assez larges et assez intenses, mais l'adjonction de substance se traduit par une vingtaine de « pics », dont un très prononcé. On est d'autant moins gêné par la diffraction due au support que la couche de substance est plus compacte.

Nous avons comparé nos diagrammes : A. avec les données radiocristallographiques déjà connues pour la guanine [4]; B. avec le diagramme d'une substance témoin [5].

Le tableau ci-après rassemble les résultats et permet de faire les remarques suivantes :

1° La concordance de position des raies est bonne dans l'ensemble;

2° la concordance est meilleure entre le témoin et la substance qu'entre ces derniers et les données A. S. T. M., qui sont généralement obtenues par une méthode dont la précision est inférieure à celle de la méthode goniométrique;

3° les rapports d'intensité des raies du témoin (indiqués entre parenthèses dans le tableau) ne sont pas en concordance avec ceux donnés par les fiches A. S. T. M. Ceci peut être dû à la diffraction propre du support comme à la différence des méthodes employées. Mais certaines raies du témoin et de la substance, qui ne figurent pas sur la fiche A. S. T. M., permettent plutôt de rapporter cette particularité à d'autres corps non encore précisés.

En partant d'une préparation de la substance et en lui ajoutant progressivement des quantités croissantes de poudre de guanine étalon, on voit le pic le plus intense (3,20 Å) devenir de plus en plus haut, mais on ne

EXPLICATION DES FIGURES.

PLANCHE I.

Fig. 1. — Coupe parasagittale d'un photophore abdominal. Bouin, trichrome en un temps. Remarquer l'importance du réflecteur externe (Re), doublé intérieurement par le réflecteur interne (Ri). Cj, conjonctif adipeux; Cl, cellules lumineuses. (G × 140.)

Fig. 2. — Section longitudinale des cellules du réflecteur externe. Regaud, réaction nucléale de Feulgen et Rossenbeck. Les spicules du guanine ont été dissous lors de l'hydrolyse chlorhydrique. (G × 2 000.) *p*, couche pigmentaire.

Fig. 3. — Coupe frontale d'un cordon ventral de photophores. Bouin, réaction à l'A. P. S. Hématoxyline de Groat. Remarquer la disposition précise des cellules du réflecteur. (G × 60.)

Fig. 4. — Même préparation photographiée entre Nicols croisés.

Fig. 5. — En bordure des cellules lumineuses (Cl), on observe les deux types de réflecteurs : *a.* le réflecteur interne (Ri) dont les cellules en coupe transversale montrent les spicules groupés au centre d'un cytoplasme clair; *b.* le réflecteur externe (Re) dont les cellules sont bourrées de spicules (*s*). (Microgr. électronique G × 4 000.)

PLANCHE I.

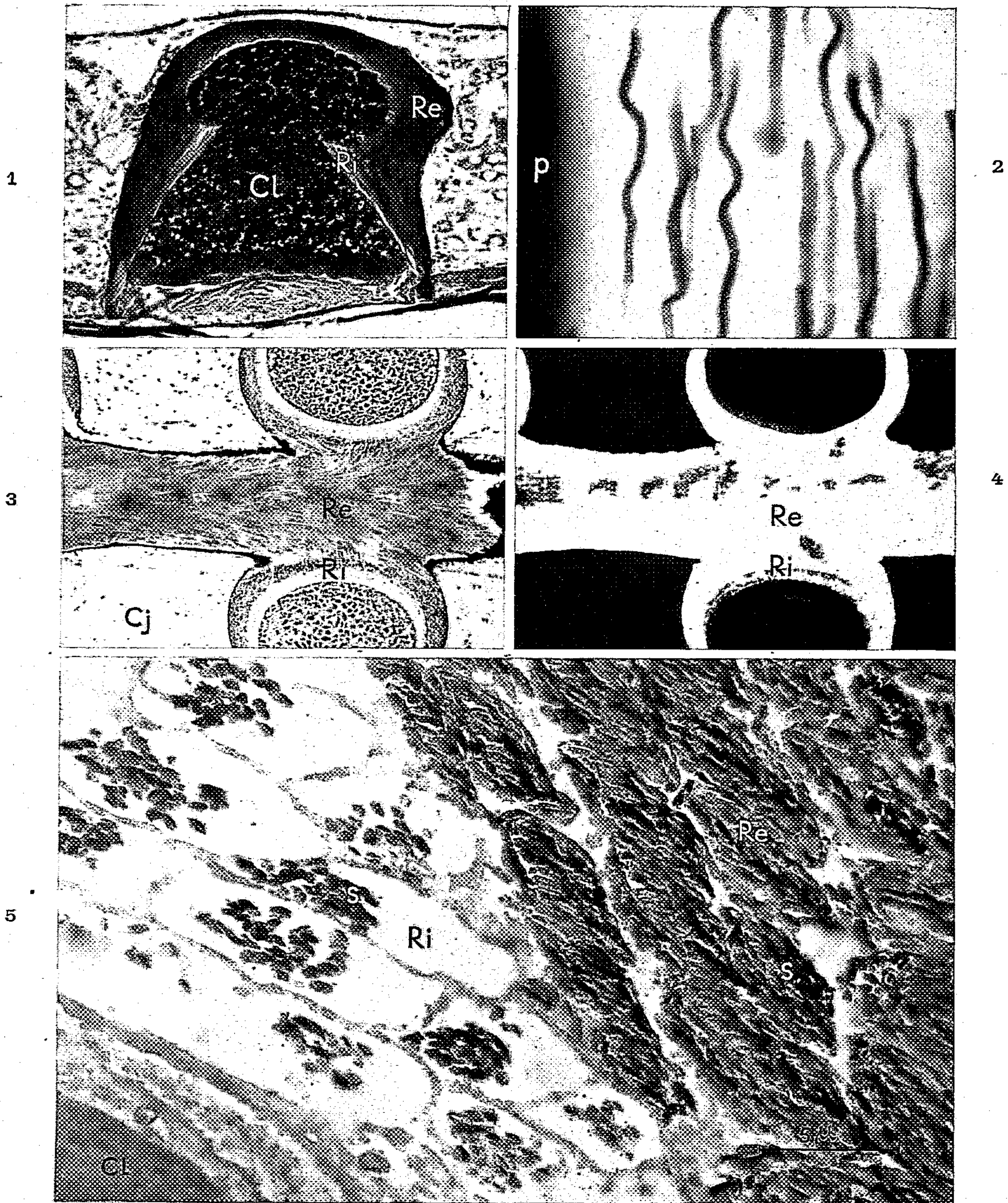
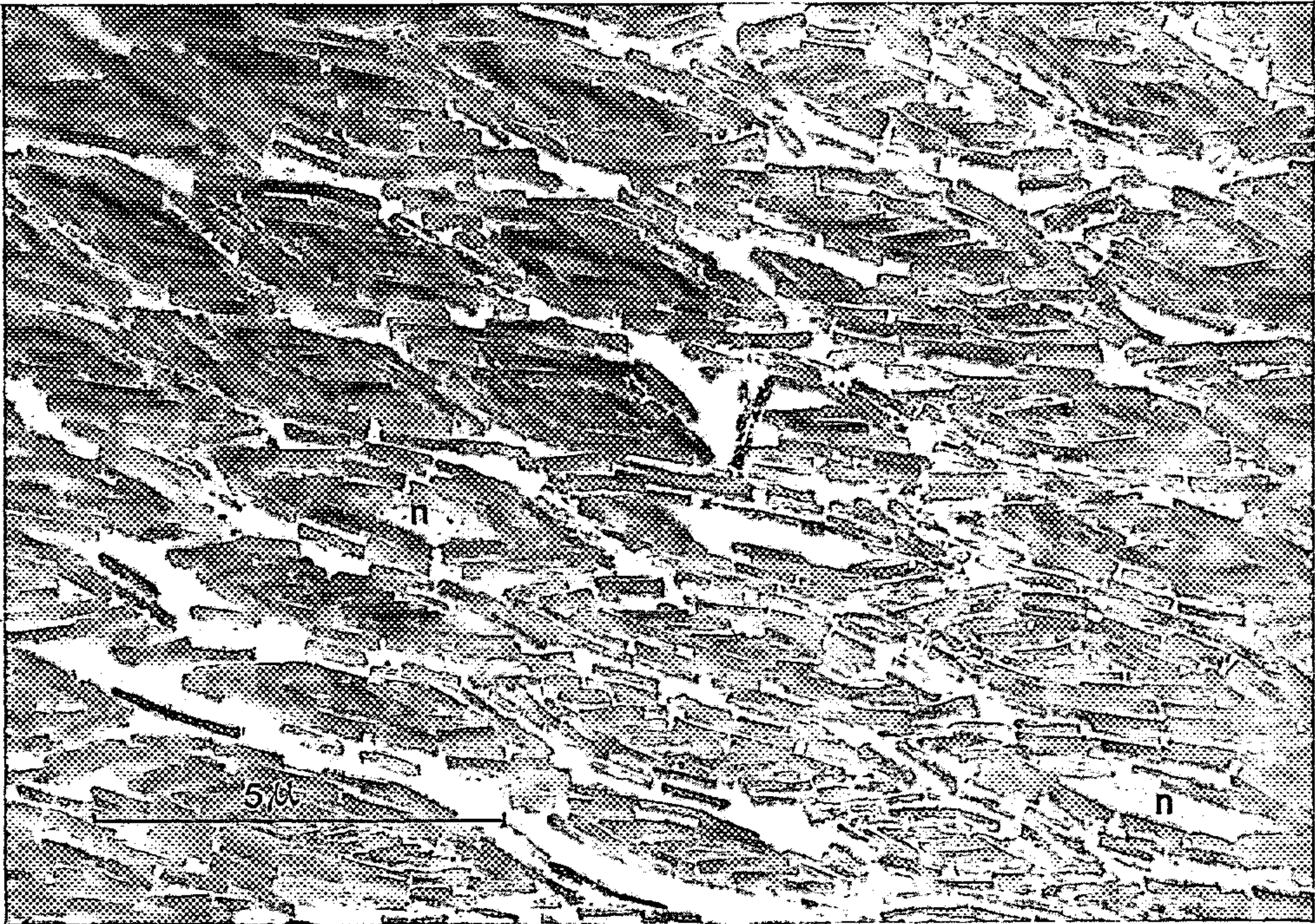


PLANCHE II.

1



2

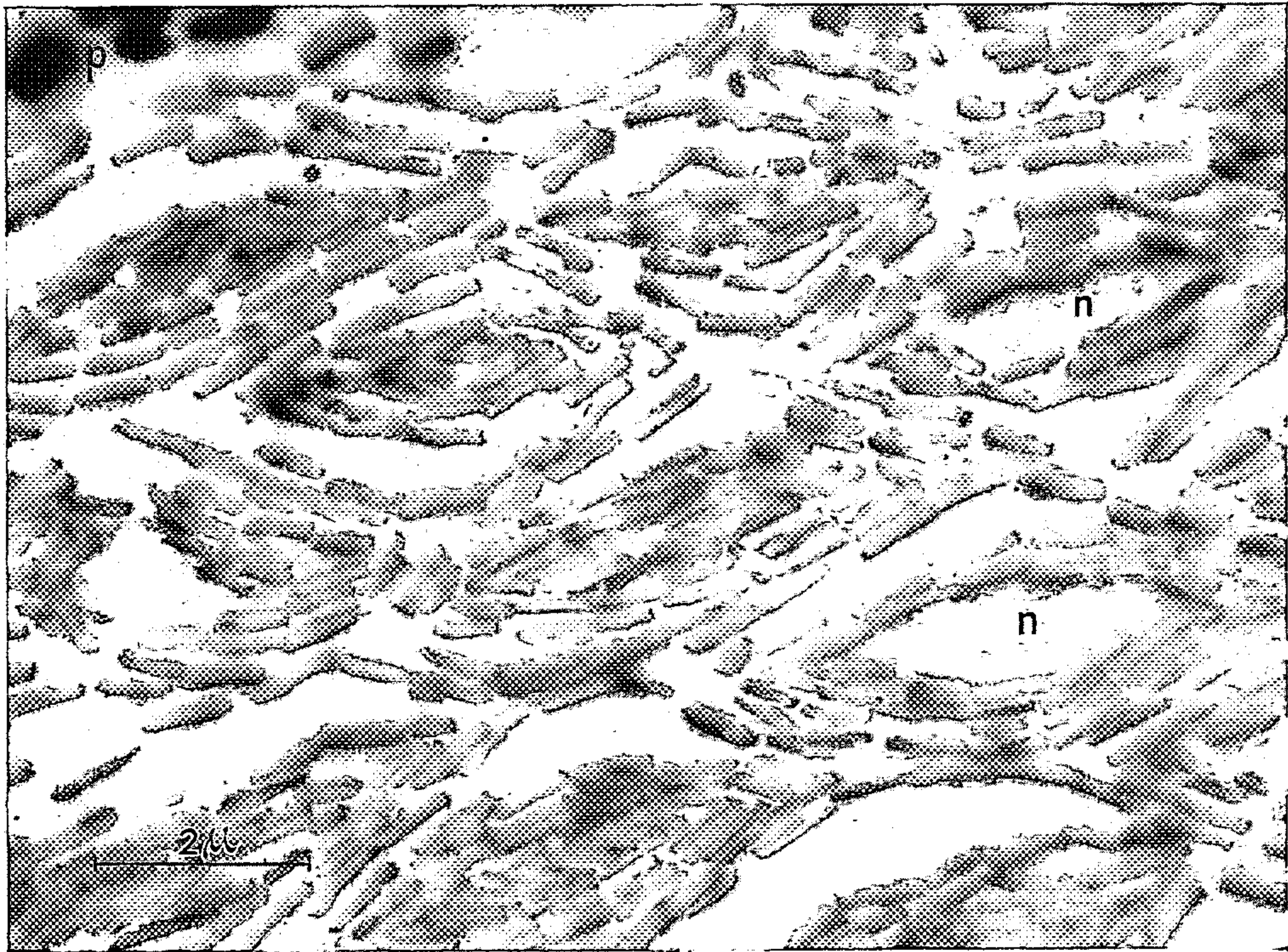


PLANCHE II.

Coupes transversales dans les cellules du réflecteur externe.

Fig. 1. — Vue d'ensemble montrant l'agencement régulier des spicules. (Microgr. électronique G × 7 700.)

Fig. 2. — Détail d'une région analogue. Certaines cellules sont coupées au niveau du noyau (n). *p*, couche pigmentaire. (Microgr. électronique G × 10 500.)

constate ni dédoublement ni déplacement de celui-ci. Sa position a été déterminée avec précision, la valeur de l'angle θ étant mesurée de part et d'autre du zéro du goniomètre. Pour la substance étudiée, on trouve $\theta = 13^o 55' 1/4$ et pour l'étalon $13^o 55' 3/4$, ce qui correspond respectivement à 3,202 et 3,200 Å. Si l'on admet que l'erreur, calculée assez largement, est inférieure à 0,005 Å, on peut considérer que le pic étudié dans les deux substances correspond à la même distance réticulaire, soit 3,200 Å ± 0,005.

I Guanine A. S. T. M.		II Guanine Témoin.		III Échantillon.		I (*suite*).		II (*suite*).		III (*suite*).	
		9,05 Å	*(5)*	**9,03** Å	**(12)**			3,90 Å		3,89 Å	
				8,51	*(3)*			3,75		3,76	
		8,25	*(1)*					3,62	*(2)*	3,61	*(3)*
7,90 Å	*(40)*	7,81	*(6)*			**3,53** Å	**(50)**	**3,52**	**(12)**	3,52	*(3)*
				6,71	*(6)*			3,46	*(2)*		
6,32	**(70)**	**6,29**	**(33)**	**6,29**	**(15)**					3,40	*(9)*
5,01	*(40)*	4,98	*(4)*			3,37	*(40)*	**3,36**	**(17)**	**3,35**	**(12)**
		4,83	*(2)*	4,83	*(3)*	**3,22**	**(100)**	**3,19**	**(100)**	**3,20**	**(100)**
		4,72	*(2)*					**3,14**	**(17)**	**3,14**	**(27)**
4,62	*(10)*	4,59	*(1)*							3,06	*(8)*
				4,51	**(12)**	3,02	*(40)*	3,01	*(4)*	3,00	*(3)*
4,30	*(20)*	4,30	*(3)*							2,96	*(3)*
		4,19	*(3)*	4,19	*(6)*	2,90	*(30)*	2,88	*(5)*	2,90	*(3)*
4,07	*(20)*	4,06	*(4)*	4,05	*(3)*	2,81	*(40)*	2,83	*(1)*	2,83	*(2)*

Conclusions. — 1° L'ensemble des résultats *radiocristallographiques* permet d'identifier le constituant majeur de la substance des spicules comme étant de la guanine, ainsi que le suggéraient les données *histochimiques*.

2° L'étude au *microscope électronique* montre la situation intracellulaire et l'orientation précise de ces spicules. Une telle disposition, n'est peut-être pas sans influence sur les caractères physiques de la lumière émise par les cellules glandulaires.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) J. M. BASSOT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 297.

(2) J. M. BASSOT, *Arch. Anat. Microsc.*, 1959 (sous presse).

(3) Scotch cellulose tape double face n° 666.

(4) Fiche A. S. T. M. (American Society for Testing Materials).

(5) Guanine Prolabo.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Biologie cellulaire, Paris, et Laboratoire de Synthèse atomique, Ivry-sur-Seine.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Structure submicroscopique de l'amidon : Examen de grains en coupes minces au microscope électronique.* Note de MM. **André Guilbot** et **Gustave Levavasseur**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'examen de coupes minces de grains d'amidon partiellement benzoylé apporte de nouveaux arguments en faveur de l'hypothèse précédemment formulée sur l'organisation structurale du grain. On observe en particulier l'existence de zones concentriques ou excentriques formées d'un réseau d'alvéoles orientées tangentiellement et radialement, et de fins filaments torsadés.

Une étude antérieure ([1]) a permis de mettre en évidence, au cours de la dispersion aqueuse de l'amidon, différents éléments structuraux, et de formuler l'hypothèse suivante, concernant l'organisation du grain ([2]) :

Le grain d'amidon apparaît constitué de couches concentriques ou excentriques (structure de bulbe d'oignon), formées de réseaux alvéolaires et entourées par des membranes. La charpente de ces réseaux est composée d'enveloppes enroulées en hélice ([3]), contenant une substance d'aspect amorphe. Des granules de quelques microns à une fraction de micron sont enchâssés dans ces alvéoles; parfois entourés d'une membrane en forme de sac, ils sont composés de corpuscules sphéroïdes ou de fins bâtonnets accolés et d'un substrat amorphe.

Les figures 1 et 2, obtenues sur des coupes d'amidon de blé, confirment que les constituants du grain présentent une grande similitude à l'absorption des électrons ([4]), ([5]), ([6]). Le contour des grains apparaît assez lisse [*cf.* ([4])]. On observe, en (*a*), une coupe transversale présentant une cavité semblable à celles décelées par Sandstedt ([7]), à l'aide du microscope optique, dans une zone de moindre résistance à l'action enzymatique ([8]).

Pour essayer de mettre en évidence l'organisation interne des grains, divers procédés ont été mis en œuvre : digestion enzymatique partielle des coupes ([5]), coupes ultraminces ([9]), répliques de surfaces de rupture de grains ([10]).

Nous avons tenté d'aborder ce problème par l'examen de coupes minces d'amidon de pomme de terre partiellement benzoylé ([11]), obtenues après inclusion dans le métacrylate de méthyle à 20 % de métacrylate de butyle.

Les figures 3 et 4 représentent des coupes de régions périphériques du grain d'amidon benzoylé, où le contour extérieur (*b*) apparaît sous forme d'une bande de 1500 Å d'épaisseur [*cf.* ([6])]. Il convient de noter que dans cette bordure existent de petites alvéoles (*c*) pouvant saillir plus ou moins à la surface et lui donner l'aspect légèrement verruqueux signalé par ([10]).

Les membranes antérieurement mises en évidence dans des dispersions aqueuses, ayant une épaisseur inférieure à 100 Å, ne sont naturellement pas visibles sur ces coupes. Cependant, nous avons observé, étalés dans le plan de certaines coupes, des fragments de ces membranes, partiellement



Fig. 1 (G × 2 500).

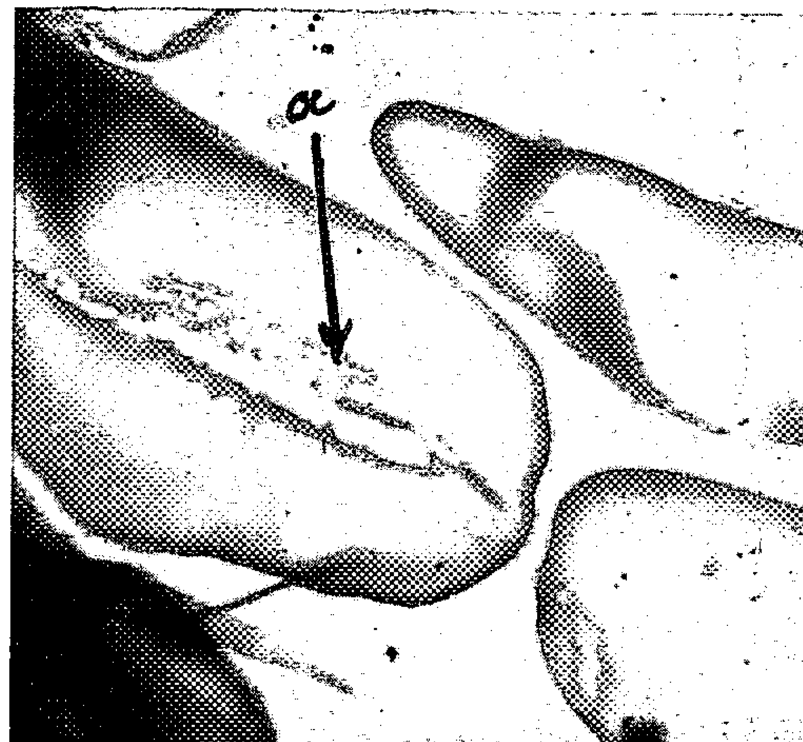


Fig. 2 (G × 2 500).

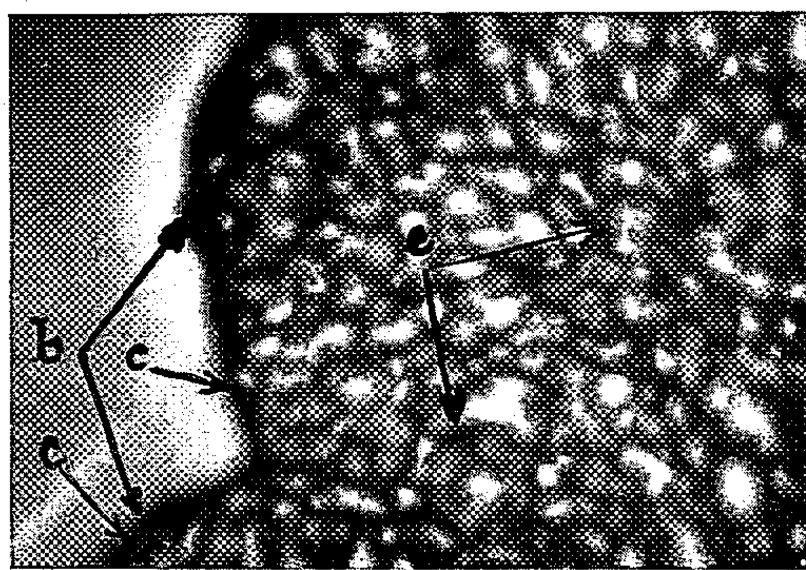


Fig. 3 (G × 6 700).

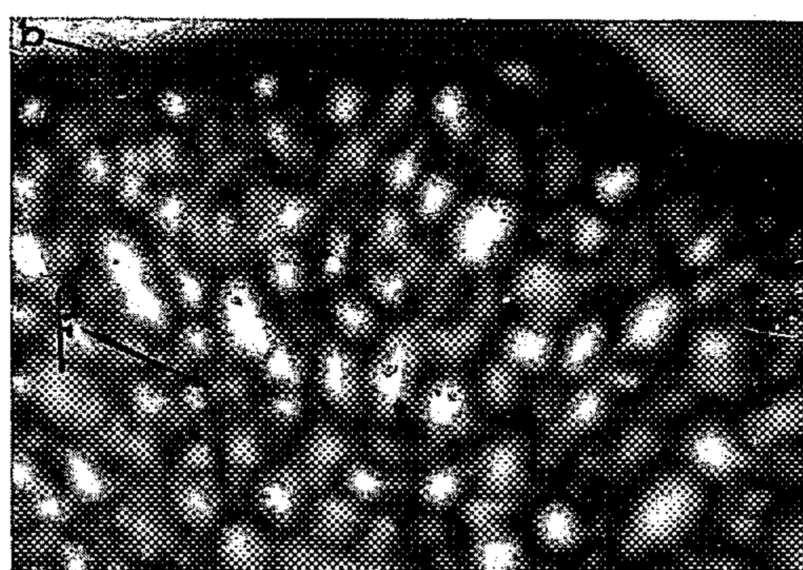


Fig. 4 (G × 10 000).

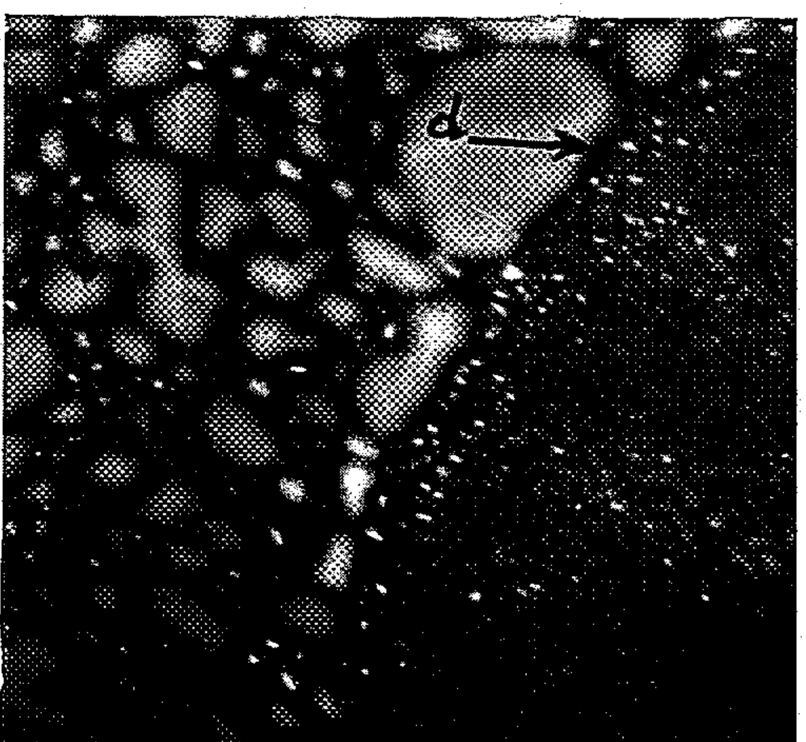


Fig. 5 (G × 10 000).

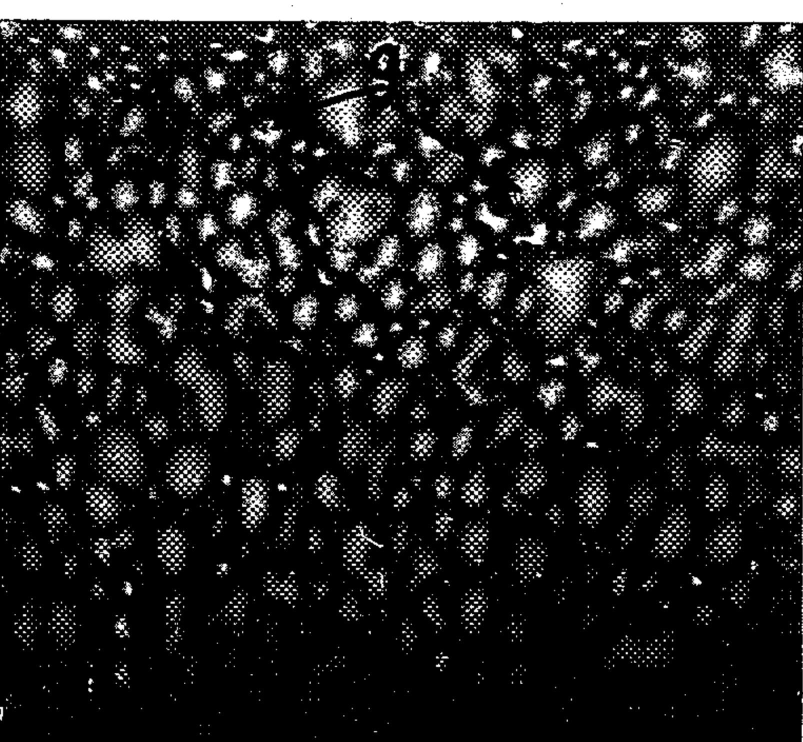


Fig. 6 (G × 10 000).

détachées, au cours de la préparation. De plus, on peut estimer que la ligne de séparation (*d*) dans la figure 5 peut être considérée comme la manifestation de la présence de ces membranes séparant deux zones du grain d'amidon.

La structure de la région périphérique et de la partie sous-jacente (*fig.* 3, 4 et 6) est constituée d'alvéoles d'environ 0,2 à 2 μ, apparaissant dans l'épaisseur de la coupe sous la forme d'un réseau tridimensionnel. Ces alvéoles présentent une orientation générale tangentielle et radiale. On distingue plusieurs centres d'organisation (*e*, *f*, *g*). Ce réseau d'alvéoles offre une analogie très nette avec celui précédemment observé au cours de la dispersion aqueuse du grain d'amidon et considéré comme un réseau d'enveloppes enroulées en hélice, dans lequel seraient enchâssés les granules [cf. *fig.* 5 et 6 de (2)].

Dans une partie centrale de grain (*fig.* 5), on observe une structure plus serrée, formée de filaments torsadés délimitant de petites alvéoles et comparables à ceux décrits par (9) et (10).

Il est vraisemblable que le traitement subi par le grain risque d'en avoir altéré l'organisation par gonflement partiel et dissolution de certains constituants dans le milieu réactionnel, mais il n'en reste pas moins que le squelette résiduel doit avoir conservé la structure générale des parties les plus résistantes du grain.

L'ensemble de cette étude, recoupant en partie des observations d'autres auteurs, reste en accord avec nos précédents résultats et apporte de nouveaux arguments à l'appui de notre hypothèse sur l'organisation structurale du grain d'amidon.

(1) A. GUILBOT et G. LEVAVASSEUR, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 728.

(2) A. GUILBOT et G. LEVAVASSEUR, *Proc. Intern. Conf. on Electron Microscopy*, Londres, 1954, p. 533.

(3) Récemment, A. N. J. HEYN, *Text. Res. J.*, 29, 1959, p. 366, a confirmé l'existence de structures en hélice par examen d'amidon soluble, au microscope électronique.

(4) R. L. WHISTLER, J. D. BYRD et W. L. THORNBURG, *Biochim. Biophys. Acta*, 18, 1955, p. 146.

(5) K. MUHLETHALER, *Z. Wissensch. Mikr. Dtsch.*, 62, 1955, p. 394.

(6) KELLENBERGER, Communication verbale.

(7) R. M. SANDSTEDT, *Cereal Chem.*, 32, 1955, p. 32.

(8) Il convient également de rapprocher ces cavités de celles signalées dans l'amidon de maïs par Z. NIKUNI et R. L. WHISTLER, *J. Biochem.* (Japon), 44, 1957, p. 227.

(9) R. L. WHISTLER et E. S. TURNER, *J. Polymer. Sc.*, 18, 1955, p. 153.

(10) C. STERLING et B. J. SPIT, *J. Exp. Bot.*, 9, 1958, p. 75.

(11) Benzoylation effectuée à 30° C sur de l'amidon déshydraté par échange de solvants. Cette technique permet de conserver l'aspect du grain d'amidon (A. GUILBOT et R. DRAPRON, *Congrès Intern. Ind. Alim. et Agr.*, Madrid, 1954).

(*Laboratoires de Biochimie et Physicochimie des Céréales de l'I. N. R. A. et de Microscopie électronique des Services chimiques de l'État.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la séparation des protéines du sérum sanguin par précipitation au sulfate d'ammonium.* Note (*) de M. **Jacques Mossé**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

On analyse le processus classique de purification des protéines sériques par précipitation au sulfate d'ammonium. On montre que les conditions habituellement employées aboutissent à une séparation défectueuse et incomplète entre albumines et globulines et l'on propose un procédé plus efficace.

Lors du relargage des protéines du sérum par demi-saturation au sulfate d'ammonium, le précipité de globulines obtenu reste imprégné — même après une centrifugation poussée — par la phase supérieure constituant le surnageant et contenant les albumines.

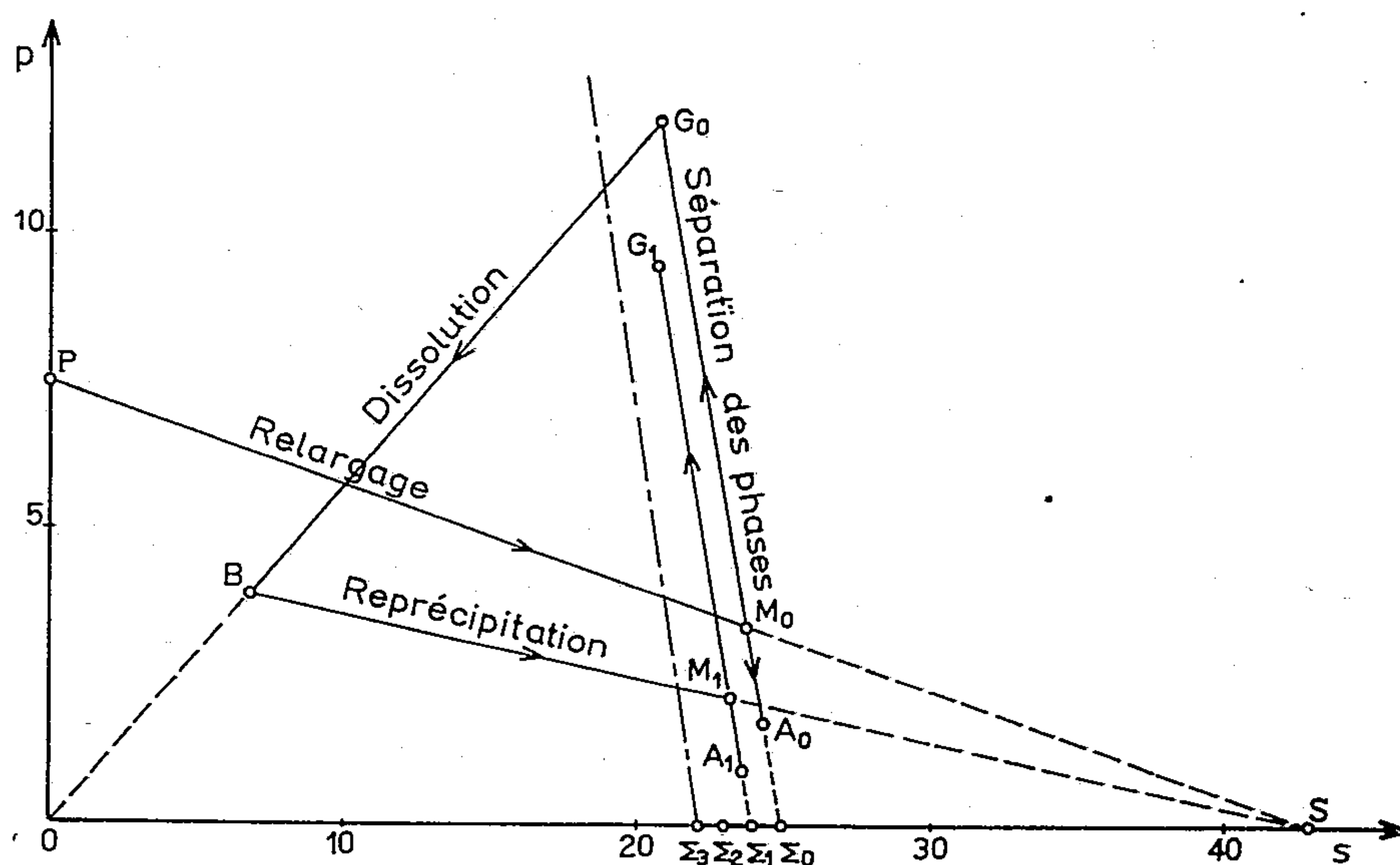
Il en résulte d'abord une perte relativement légère sur les albumines extraites (perte de l'ordre de 10 %) puisque le surnageant qu'on sépare ne correspond pas exactement à la totalité de la phase supérieure, mais seulement aux 9/10e de celle-ci. Ensuite et surtout cette imprégnation entraîne une pollution des globulines au précipité desquelles les albumines non extraites se trouvent mélangées. C'est à ce dernier inconvénient que la méthode classique d'extraction des protéines sériques par précipitation au sulfate d'ammonium ([1]) a pour but de remédier. Or un examen rigoureux de cette méthode montre, ainsi que nous allons le voir, qu'elle conduit à l'élimination d'une partie importante des globulines (environ 1/4 des globulines totales) sans pour cela séparer les albumines entraînées avec le précipité des globulines lors du relargage par demi-saturation.

Nous rappelons en quoi consiste cette méthode : après addition, à un volume v de sérum refroidi, d'un égal volume v de solution saturée de sulfate d'ammonium et séparation du précipité de globulines par centrifugation, ces dernières sont redissoutes dans un volume $2v/3$ d'eau, puis de nouveau relarguées par addition d'un volume $2v/3$ de solution saturée de sulfate d'ammonium. On répète ensuite deux fois la dissolution suivie de reprécipitation.

Pour suivre et analyser ce processus de purification, il suffit de porter sur un graphique les compositions pondérales en sulfate d'ammonium (abscisses) et en protéine sérique (ordonnées) des différents mélanges ou phases mis en jeu.

Le sérum (7,5 % de protéine) est représenté par un point P de l'axe Op des ordonnées (*fig.*), la solution de sulfate d'ammonium par un point S de l'axe Os des abscisses [43 % de $(NH_4)_2SO_4$], le sérum demi-saturé par un point M_0 du segment PS, tel que le rapport M_0S/M_0P soit égal à celui des densités respectives du sérum (1,025) et de la solution saline (1,242). Ce sérum demi-saturé se sépare en un surnageant A_0 et un précipité G_0 dont la masse égale environ 1,44 fois celle du sérum demi-saturé M_0.

Par addition d'un volume d'eau égal aux 2/3 de celui du sérum utilisé, les globulines forment une solution B dont la précipitation par le sulfate d'ammonium en solution saturée (à raison d'un volume égal aux 2/3 de celui du sérum utilisé) donne un mélange M_1 se séparant en deux phases A_1 et G_1. La répétition de ce processus deux fois encore aboutit à deux nouvelles phases A_2 et G_2, puis A_3 et G_3 dont les positions sur le graphique sont chaque fois décalées vers la gauche par rapport aux points précédents, comme le sont A_1 et G_1 par rapport à A_0 et G_0 (pour ne pas compliquer la figure, les points A_2, M_2, G_2, A_3, M_3 et G_3 n'y ont pas été représentés).



Pour interpréter graphiquement ce processus de purification qui se traduit par une série de cycles tels que $G_0BM_1G_1$, nous rappellerons deux résultats importants dont la démonstration a déjà été donnée ailleurs (²).

1° La proportion de protéine précipitée (par rapport aux protéines totales) est la même pour tous les mélanges de points figuratifs situés le long d'une ligne de conjugaison telle que A_0G_0 et ne dépend que de la position de cette ligne, qu'on repère par son intersection Σ_0, avec l'axe des abscisses.

2° Une ligne de conjugaison telle que $A_0M_0G_0$ divise le plan Os, Op en deux régions : à droite de cette ligne, les protéines du précipité G_0 (ici, les globulines) sont entièrement insolubles; à gauche de cette ligne, les protéines du surnageant A_0 (ici, les albumines) sont totalement solubles et il y a partage des protéines de G_0 entre un précipité et une solution. La bande comprise entre deux lignes de conjugaison différentes correspond alors à la région où précipitent les fractions qui sont totalement solubles à gauche de la bande considérée et totalement insolubles à droite.

Dans le cas présent, on voit qu'après chaque redissolution, suivie de reprécipitation, l'abscisse du point Σ a diminué (*fig.*) : pour le premier

relargage, on trouve $O\Sigma_0 = 25\%$; pour la première reprécipitation, $O\Sigma_1 = 24\%$, etc., pour la troisième, on aurait $O\Sigma_3 \neq 22\%$. Autrement dit, après ces trois purifications successives, on a éliminé toutes les globulines qui précipitent normalement dans le domaine compris entre les lignes de conjugaison passant respectivement par les points Σ_3 et Σ_0.

Nous avons mesuré la quantité des globulines ainsi éliminées au cours d'un tel processus : elle représente entre 1/4 et 1/5 de la totalité des globulines. Quant aux albumines, on en retrouve dans chacun des trois surnageants successifs A_1, A_2 et A_3, mais également dans le dernier précipité G_3 des globulines qui en contiennent, par conséquent, encore au terme de la purification.

En fait, pour que cette méthode soit efficace, il suffit que les points M_1, M_2 et M_3 se trouvent sur la ligne $A_0 G_0$. On pourrait donc calculer les quantités d'eau et de solution saline à ajouter à chaque nouvelle dissolution ou précipitation pour que cette condition soit réalisée. Mais il est beaucoup plus simple de laver le précipité G_0 par une solution saline de composition Σ_0, solution dans laquelle les globulines sont insolubles et les albumines solubles : par mise en suspension du précipité G_0 dans la solution Σ_0, on entraîne progressivement les albumines imprégnant le précipité sans dissoudre aucunement de globulines. Ce processus avait d'ailleurs déjà été utilisé empiriquement par Sörensen [3] : en préparant l'ovalbumine par relargage au sulfate d'ammonium, Sörensen recherchait quelle était la solution saline la plus concentrée qui, ajoutée au surnageant, ne produisait pas de précipité et il utilisait cette solution pour laver le précipité d'ovalbumine.

Dans un travail antérieur [2], nous avons donné la justification théorique de cette méthode en explicitant la relation entre la composition d'un précipité et celle de la solution saline convenable pour une telle purification. La présente Note en montre l'intérêt dans l'extraction des protéines sériques, puisque la purification devient à la fois plus efficace et quasi quantitative.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

[1] J. J. Perez, *Techniques de Laboratoire*, Masson, Paris, 1, 1954, p. 483.
[2] J. Mossé, *Ann. I. N. R. A.*, série A, 8, n° 2 *bis*, 1957, p. 41.
[3] S. P. L. Sorensen et M. Hoyrup, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 12, 1915, p. 12.

(*Station de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles.*)

PARASITOLOGIE. — *Sur une technique d'essai* in vivo *des substances trichomonacides.* Note (*) de MM. **Raymond Cavier**, **Jean Savel** et Mlle **Marie-José Quemerais** †, présentée par M. René Fabre.

Description d'un procédé original d'essai pharmacologique des médicaments trichomonacides utilisant la Ratte expérimentalement infestée par *Trichomonas vaginalis.*

L'un de nous a montré, avec Mossion [1], [2] que l'administration, par la voie sous-cutanée, à des rattes castrées, de benzoate d'œstradiol, permettait l'installation durable, dans le vagin de ces Rongeurs, de *Trichomonas vaginalis* (Donné, 1837), Flagellé étroitement adapté à l'espèce humaine. Nous avons utilisé cette découverte pour mettre au point une technique d'essai des médicaments trichomonacides, réalisant des conditions expérimentales voisines de celles dans lesquelles vit habituellement le parasite. Nous avons appliqué cette méthode à l'essai pharmacologique de deux substances qui semblent donner de bons résultats dans le traitement de la trichomonose vaginale, l'acétylaminonitrothiazole et la trichomycine.

1. *Technique d'infestation de la Ratte.* — Des rattes de 100 à 120 g sont castrées, puis utilisées, après un repos de 15 jours à 3 semaines et vérification de l'efficacité de la castration par examen du frottis vaginal. Les animaux reçoivent alors, tous les quinze jours par la voie sous-cutanée, 10 mg de benzoate d'œstradiol sous forme de suspension microcristalline. Deux semaines après le début du traitement hormonal, les rattes, en œstrus permanent, sont infestées; pour cela, on introduit, dans le fond du vagin, une fois par jour, pendant trois jours consécutifs, au moyen d'une fine canule de verre stérile, une goutte d'une culture de *T. vaginalis* âgée de 48 h (milieu de Dobell et Laidlaw, modifié par Deschiens). Des contrôles sont effectués tous les quatre jours, après la dernière inoculation, en examinant au microscope le produit de lavage vaginal par une goutte de liquide de Ringer tiède, introduite au moyen d'une canule de verre.

Les animaux non encore parasités sont soumis immédiatement après le contrôle à une deuxième et éventuellement à une troisième infestation, de manière identique à la première. Dans ces conditions, 80 à 100 % des rattes sont expérimentalement infestées et prêtes pour les essais pharmacologiques.

2. *Technique de l'essai pharmacologique.* — Le médicament à essayer peut être administré aux animaux infestés :

a. soit par la voie vaginale, sous forme de petits ovules cylindriques à base de gélatine glycérinée officinale, d'un diamètre voisin de 4 mm;

b. soit par la voie orale, sous forme de solution ou de suspension aqueuses introduites à l'aide d'une petite sonde œsophagienne montée sur une seringue à insuline;

c. soit par les deux voies simultanément.

La durée du traitement est de 4 à 6 jours; son efficacité est contrôlée à trois reprises, 1 jour, 8 jours, puis 15 jours après l'arrêt du traitement, par examen microscopique du produit de lavage vaginal comme il a été dit précédemment. Pour chaque essai, on utilise des lots de 6 à 10 rattes infestées; en outre, un lot d'animaux témoins, ne recevant aucun médicament, sert à vérifier la persistance de l'infestation vaginale.

Pour exprimer les résultats individuels de l'examen du prélèvement vaginal, nous employons la notation suivante :

+, présence de trichomonas nombreux et mobiles (traitement inactif);
±, présence de trichomonas rares et immobiles (traitement moyennement efficace);
—, absence de trichomonas (traitement efficace).

TABLEAU I.

Essai de la Trichomycine dans la trichomonose expérimentale de la Ratte.

Mode d'administration et posologie.	Durée du traitement en jours.	Nombre d'animaux.	Contrôle de l'efficacité du traitement: 24 h après la dernière dose.			8 jours après la dernière dose.			15 jours après la dernière dose.		
			+	±	—	+	±	—	+	±	—
Voie vaginale 30 000 Un. + voie orale 10 000 Un. (par animal)..........	4	6	0	1	5	0	1	5	0	0	6
	6	10	1	0	9	1	0	9	1	0	9

TABLEAU II.

Essai de l'Acétylaminonitrothiazole dans la trichomonose expérimentale de la Ratte.

Mode d'administration et posologie.	Durée du traitement en jours.	Nombre d'animaux.	Contrôle de l'efficacité du traitement: 24 h après la dernière dose.			8 jours après la dernière dose.			15 jours après la dernière dose.		
			+	±	—	+	±	—	+	±	—
Voie orale (300 mg/kg)...	6	7 (*)	0	1	5	0	0	6	0	0	6
» (400 mg/kg)...	6	8 (**)	0	3	3	0	0	6	0	0	6

(*) Un animal mort en cours de traitement.
(**) Deux animaux morts en cours de traitement.

Appliqué à l'étude de deux substances trichomonacides de découverte assez récente, ce procédé nous a fourni des résultats, résumés dans les tableaux I et II, qui s'accordent avec les données de la clinique. Aussi, nous pensons pouvoir conclure que la méthode originale que nous décrivons peut prendre la place de celles, peu rationnelles, utilisées jusqu'à maintenant. Elle devrait permettre de découvrir et d'essayer de nouveaux médicaments réellement efficaces dans le traitement de la trichomonose vaginale.

(*) Séance du 23 novembre 1959.
(1) R. CAVIER et X. MOSSION, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2412.
(2) R. CAVIER et X. MOSSION, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1087.

(*Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Parasitologie.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Mode d'action de l'auréomycine. Inhibition du métabolisme du glucose et des acides du cycle citrique chez* Proteus mirabilis. Note (*) de MM. **Jean Guillaume** et **Roger Osteux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'oxydation du glucose, du pyruvate et de l'acétate est inhibée par de faibles concentrations d'auréomycine; celle des substrats du cycle citrique par des doses plus élevées de l'antibiotique. Ceci implique un effet inhibiteur sur deux systèmes enzymatiques différents.

Au cours de travaux antérieurs [1], [2] l'un d'entre nous a montré que l'auréomycine inhibait l'oxydation par *E. coli* des substrats du cycle de Krebs. Nous avons repris cette étude avec une souche de *Proteus mirabilis*, en y apportant les modifications suivantes : emploi de doses faibles de l'antibiotique, proches des concentrations bactériostatiques, et, d'autre part, élimination éventuelle des effets de membrane par des artifices culturaux.

TABLEAU I.

Consommation d'oxygène en présence de 5 μmoles *de substrat.*
(Les résultats sont exprimés en micromoles d'oxygène.)

		Consommation de O_2 en l'absence d'auréomycine.		Consommation de O_2 en présence d'auréomycine (75 μg/ml).	
Substrats.	O_2 théorique pour l'oxydation totale.	Culture sur glucose.	Culture sur substrat correspondant.	Culture sur glucose.	Culture sur substrat correspondant.
Glucose	30	22,8	22,8	6,9	6,9
Pyruvate	12,5	8,5	10,9	2,5	2,9
Acétate	10	7,4	8,7	0,6	0,2
Citrate	22,5	9,9	12,2	1	2,5
α-cétoglutarate	20	Résultats inconstants			
Succinate	17,5	12,7	12	2,5	4,6
Fumarate	15	10,9	12,6	1,7	2,8
Malate	15	9,5	11,9	0,6	2,2
Oxalacétate	12,5	Résultats inconstants	11,2	Résultats inconstants	1,8

Mode opératoire. — Les cultures sont réalisées sur le milieu précédemment décrit [3]. Le glucose est parfois remplacé par les sels sodiques des acides organiques, en quantité telle que les concentrations en carbone soient équivalentes; pour les acides cétoniques, nous avons utilisé un mélange équimoléculaire de pyruvate et de L-aspartate au lieu d'acide oxalacétique, et un mélange de pyruvate et de L-glutamate au lieu d'acide α-cétoglutarique. Après incubation de 18 h à 37°C, les germes sont recueillis par centrifugation, lavés deux fois avec une solution isotonique de KCl et

répartis en fioles de Warburg; l'azote total bactérien est dosé et varie de 1 à 1,5 mg par fiole selon les expériences; celles-ci sont effectuées en tampon phosphate 0,15 M, à pH 7,2, en atmosphère d'air. L'auréomycine est ajoutée à l'émulsion bactérienne au temps zéro, les substrats après 2 h 30 mn de contact, de façon à diminuer au maximum l'influence de la respiration endogène ([4]).

Résultats. — 1° *Consommation d'oxygène en présence des divers substrats.* — Les deux premières colonnes du tableau I expriment la consommation totale d'oxygène pour 5 μM de substrat, les germes ayant été cultivés sur glucose ou en présence du substrat correspondant. Dans tous les cas, les nombres de la deuxième colonne sont plus élevés que ceux

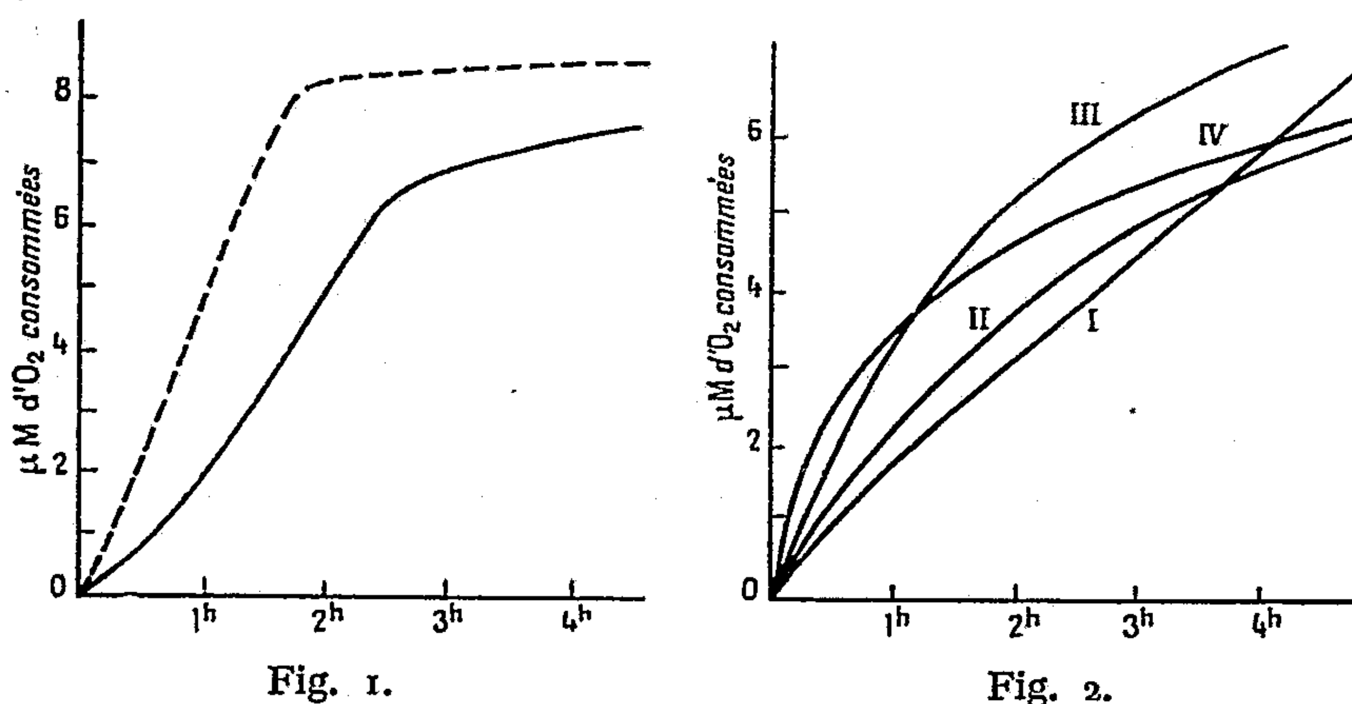


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Cinétique de la consommation d'oxygène en présence de 5 μM d'acétate : en traits pleins, germes cultivés sur glucose; en pointillés, germes cultivés sur acétate.

Fig. 2. — Respiration endogène en présence de doses variables d'auréomycine : (I) sans auréomycine; (II) 50 μg; (III) 75 μg; (IV) 100 μg. Germes cultivés en milieu glucosé.

de la première; la cinétique de la consommation d'oxygène (*fig.* 1) indique sans ambiguïté qu'il existe un système inductible favorisant l'entrée dans la cellule ou la consommation des substrats suivants : acétate, pyruvate, citrate, fumarate, malate, oxalacétate.

2° *Action de l'auréomycine sur la respiration endogène* ([4]). — Lorsque les bactéries ont été cultivées en présence de glucose, de pyruvate, de fumarate, ou de malate, l'auréomycine augmente considérablement la respiration endogène durant les premiers temps de contact (*fig.* 2), avec un maximum pour 75 μg de l'antibiotique par millilitre; ensuite la respiration diminue et, après 2 h, elle varie en fonction inverse de la concentration en auréomycine. Par contre, lorsque les germes ont été cultivés en présence des autres acides du cycle citrique, l'auréomycine a toujours un effet inhibiteur sur la respiration endogène.

3° *Action de l'auréomycine sur l'oxydation des divers substrats.* — Cette étude porte, d'une part, sur l'action de la concentration « critique » d'auréo-

mycine (75 μg/ml); les résultats en sont résumés dans le tableau I; d'autre part, sur l'influence de concentrations variables d'auréomycine sur des germes ayant été cultivés en présence des substrats correspondants; les résultats du tableau II sont exprimés en pourcentage d'inhibition.

TABLEAU II.

	Concentrations en auréomycine.			
Substrats.	25 μg/ml.	50 μg/ml.	75 μg/ml.	100 μg/ml.
Glucose	24	55	70	73
Pyruvate	39	75	74	70
Acétate	58	97	98	98
Citrate	10	78	80	85
Succinate	3	62	62	60
Fumarate	9	58	78	76
Malate	2	53	82	82
Oxalacétate	9	70	84	80
α-cétoglutarate	Résultats inconstants			

DISCUSSION ET CONCLUSION. — Alors que la plupart des substrats du cycle de Krebs sont consommés lentement et d'une façon inconstante par les germes cultivés avec du glucose comme source principale de carbone, ces substrats sont oxydés rapidement et presque quantitativement lorsque les germes ont été cultivés en leur présence; les résultats constants donnés par cette technique nous ont permis d'étudier l'action de l'auréomycine. Il semble que cet antibiotique, aux concentrations employées, ait un effet inhibiteur sur au moins deux systèmes enzymatiques différents :

1° le plus sensible serait celui qui, à partir du glucose, permet l'utilisation ultérieure de l'acétate; il serait inhibé par les doses les plus faibles d'auréomycine (25 μg);

2° le moins sensible serait responsable de l'utilisation des acides dicarboxyliques, en particulier du maillon « terminal », l'acide oxalacétique; de sorte que pour des doses d'antibiotique de 75 μg/ml, on observe une inhibition maximum de l'oxydation par *Proteus mirabilis* de *tous* les substrats du cycle citrique.

(*) Séance du 23 novembre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 554.

(2) *J. Méd. Bordeaux*, 130, 1953, p. 393.

(3) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2534.

(4) Nous entendons sous ce terme la respiration en l'absence de substrat.

CANCÉROLOGIE. — *Sur l'altération du processus de synthèse des porphyrines par des substances cancérigènes de familles différentes.* Note de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

Des substances cancérigènes appartenant aux différentes familles connues sont toutes fixées par le système ternaire homogène : imidazole-eau-pyrrole, produisant une altération de la courbe de démixtion eau-pyrrole. L'étude s'étend au porphobilinogène. Il en résulte que les substances cancérigènes complexent le précurseur des porphyrines touchant à leur source de nombreux ferments respiratoires.

Une étude précédente a permis d'observer que l'eau et le pyrrole se solubilisent l'un l'autre en présence d'imidazole de par le jeu d'une liaison évidente entre l'imidazole et le pyrrole [1]. Une affinité du système ternaire homogène imidazole-eau-pyrrole a été révélée pour le benzopyrène (B) et non pour son isomère inactif : le pérylène (P). Il en est résulté qu'une substance cancérigène altère la courbe de démixtion eau-pyrrole tracée en fonction du taux d'imidazole. Ce travail appelait une étude sur d'autres substances cancérigènes. Il importait d'établir la complexion de ces substances à la fois par l'imidazole en phase aqueuse, par le pyrrole et par le système ternaire homogène.

Les substances cancérigènes choisies appartiennent à des familles différentes et sont : le 9.10-diméthyl-1.2-benzanthracène (subst. 1), le 3.4-benzophénanthrène (subst. 2), cette substance bien que cancérigène s'écarte de la relation de Pullman; le 4-aminostilbène (subst. 3), le 4-diméthylaminostilbène (subst. 4), le *p*-diméthylaminoazobenzène (subst. 5), le 2-amino-5-azotoluène ou diméthyl-3.2'-amino-4-azobenzène (subs. 6), le 3'-méthyl-4-diméthylaminoazobenzène (subst. 7), le 2-acétylaminofluorène (subst. 8). L'étude a été conduite à 25°.

Toutes ces substances sont fixées sensiblement par l'imidazole en phase aqueuse. Leur spectre apparaît très net mais la fixation est lente et le taux est à l'étude.

Toutes ces substances sont fixées par le pyrrole dans les proportions suivantes : subst. 1 : 3,67 %; subst. 2 : 30 %; subst. 3 : 11 %; subst. 4 : 4,55 %; subst. 5 : 6,45 %; subst. 6 : 15 %; subst. 7 : 13 %; subst. 8 : 10 %.

Toutes ces substances sont également fixées par le système ternaire homogène. Pour le mélange Y comportant 1 g d'imidazole, 1 g d'eau et 1 g de pyrrole [1], la fixation est de l'ordre de 1 % pour les substances 1, 2, 3, 4, 5, 6, atteint 2,3 % pour la substance 7 et 6 % pour la substance 8. L'étude de cette substance particulièrement saisissante fera l'objet d'une communication spéciale.

La fixation des substances par l'imidazole, par le pyrrole et par le système ternaire se fait dans les conditions signalées pour B [1].

Il m'a paru essentiel de vérifier cet état de choses sur le premier noyau

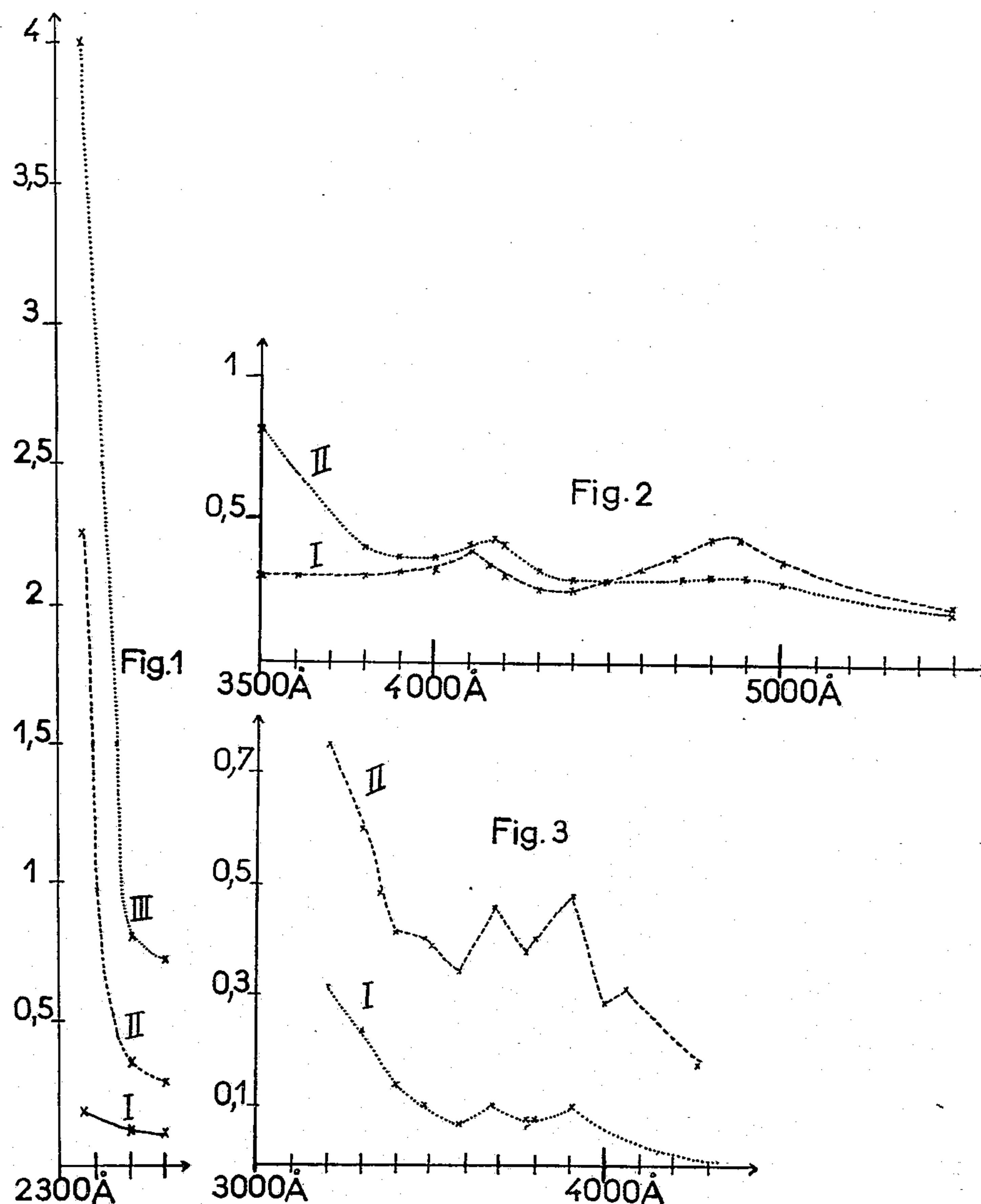


Fig. 1. — Densité optique observée par rapport à l'eau sous 0,5 cm d'épaisseur à 25°.

Courbe I : Solution aqueuse de porphobilinogène.
Traces de porphobilinogène solubilisées après 7 jours de contact.

Courbe II : Solution aqueuse d'imidazole à 10 % (1 g d'imidazole, 10 g d'eau).

Courbe III : Solution de porphobilinogène donnant la courbe I dans laquelle 10 % d'imidazole sont introduits.

Fig. 2. — Densité optique observée par rapport à l'eau sous 4 cm d'épaisseur à 25°.

Courbe I : Solution aqueuse de porphobilinogène.
Traces solubilisées après 7 jours de contact.

Courbe II : Solution aqueuse de porphobilinogène dans laquelle 10 % d'imidazole sont introduits.

Fig. 3. — Densité optique observée par rapport à l'eau sous 0,05 cm d'épaisseur à 25°.

Courbe I : Solution aqueuse d'imidazole saturée de B : imidazole, 2 g; H_2O, 2 g.

Courbe II : Solution aqueuse d'imidazole et de porphobilinogène saturée de B : imidazole, 2 g; H_2O, 2 g; porphobilinogène, 0,015 g. Température : 25°.

pyrrole qui se forme dans les tissus : le porphobilinogène, précurseur des porphyrines.

Mme Gajdos m'a procuré quelques milligrammes de ce produit rare, préparé par elle-même.

On relève les observations suivantes :

1° L'imidazole complexe le porphobilinogène et entraîne une solubilisation franche du corps en phase aqueuse. L'étude spectrale révèle pour le mélange un accroissement considérable de l'absorption dans l'ultraviolet (*fig.* 1) et une altération des bandes du porphobilinogène dans le visible (*fig.* 2).

2° Le porphobilinogène fixe B et ne fixe pas P sensiblement. Si l'on sature de B une solution d'imidazole, on obtient dans certaines conditions expérimentales la courbe I de la figure 3 où le spectre de B est à peine apparent. Si l'on introduit dans le même milieu et dans les mêmes conditions de température et de temps 0,7 % de porphobilinogène, le spectre de B apparaît mieux résolu et plus saillant quoique observé sous 0,05 cm d'épaisseur (courbe II, *fig.* 3). Une fixation plus grande de B semble se produire qui traduit une affinité du porphobilinogène pour ce corps. La même expérience faite avec P donne un résultat négatif. Il est important de relever le taux 0,7 % du porphobilinogène. En effet, dans la grande généralité des cas où B apparaît dans une phase aqueuse par complexion avec un corps hydrosoluble, la concentration de ce corps doit être *considérablement* plus élevé (25, 50 et 100 %). Il est probable que cette affinité particulière du porphobilinogène pour une substance active se manifeste en dehors de l'action de l'imidazole. Cet examen du porphobilinogène demanderait à être approfondi en Chimie Physique et repris en Biologie sous l'angle de la genèse d'une porphyrine. D'ores et déjà, cependant, il ressort de l'ensemble des choses que les substances cancérigènes fixent le précurseur des porphyrines touchant ainsi à leur source de nombreux pigments et ferments hématiniques. L'atteinte d'un tel processus de synthèse peut expliquer l'altération des phénomènes respiratoires très généralement observés dans la cancérisation.

(1) S. Hatem, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1728.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Tumeurs du testicule chez le Rat après injection de chlorure de zinc.* Note (*) de MM. **Marcel-René Rivière, Ivan Chouroulinkov** et **Maurice Guérin**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Coq, l'injection intratesticulaire d'une solution de chlorure de zinc produit, sous certaines conditions, des tératomes. Chez les Mammifères, ces mêmes essais se sont toujours soldés par des échecs. Dans une série d'expériences poursuivies sur le Rat, les auteurs obtiennent par cette méthode, un certain nombre de tumeurs; séminome, tumeurs interstitielles, embryome du testicule.

Dès 1928, Michalowsky [1] avait montré que l'injection de chlorure de zinc en solution provoquait des tératomes du testicule chez le Coq. Ces expériences ont été confirmées par un certain nombre d'auteurs comme Bagg [2]; Anissimova [3]; Carleton, Friedman et Bomze [4]. Falin et Gromzewa [5] ont obtenu des résultats identiques avec le sulfate de zinc. Il faut noter que ces tumeurs tératomateuses apparaissent seulement lorsque l'inoculation est pratiquée au printemps, à l'époque de l'activité gonadique, à moins que la fonction sexuelle ne soit stimulée par l'apport d'hormone gonadotrope, au moment de l'injection des sels de zinc.

Du point de vue du mode d'action du chlorure de zinc, il est probable que cette substance agit en créant une nécrose tissulaire localisée, ce qui réalise ainsi les conditions favorables pour l'intervention d'un autre facteur qui, lui, est réellement cancérigène.

Si ces faits sont aujourd'hui bien établis chez le Coq, toutes les tentatives dans le but de produire des tumeurs testiculaires chez le Rat se sont toujours soldées par des échecs. Depuis les essais de Willis [6] jusqu'à ceux de Guthrie [7], de nombreuses expériences ont été effectuées sans aucun succès.

Comme Guérin [8] le souligne, les tumeurs spontanées du tractus génital mâle chez le Rat sont exceptionnelles, puisque aussi bien on ne relève dans la littérature que le cas de Bullock et Curtis [9], classé comme séminome ou hypernéphrome, mais sans aucune certitude. Lui-même n'a rencontré que trois tumeurs interstitielles à cellules de Leydig chez des rats de près de deux ans.

Dans une série d'expériences portant sur une centaine de rats Wistar âgés de 4 à 8 mois, nous avons injecté du chlorure de zinc en solution à 5 % dans l'eau distillée. La dose inoculée varie de 1/40e à 1/10e de millilitre. Les animaux sont répartis en différents groupes; animaux entiers ou castrés unilatéralement, injection dans un seul testicule ou les deux testicules à la fois. Pour certains, un traitement hormonal a été conduit parallèlement : injection de 200 unités de gonadotrophine sérique, implantation sous-cutanée d'un pellet de 25 mg de distilbène ou de 100 mg de testostérone. Les animaux sont suivis jusqu'à leur mort et les testicules prélevés à l'autopsie, et examinés histologiquement.

Dans la majorité des cas, on assiste à une sclérose plus ou moins totale des testicules inoculés. Les tubes séminifères montrent une intense hyalinisation et l'on trouve dans certains une calcification qui peut aller jusqu'à de véritables foyers d'ossification. Dans quelques-uns des tubes, les cellules de Sertoli sont conservées et parfois on note une métaplasie sertolienne. Les spermatozoïdes eux-mêmes, bien que dégénérés, peuvent persister au milieu d'une substance de nécrose. Les cellules interstitielles se trouvent en nombre modéré.

Un certain nombre de rats en traitement meurent au bout de quelques semaines à quelques mois de maladies intercurrentes, sans autres modifications que celles décrites.

Au point de vue des tumeurs produites, les résultats enregistrés sont les suivants : un séminome, neuf tumeurs interstitielles, un embryome observés.

Le séminome fut trouvé sur un animal de 28 mois, au cours d'expériences préliminaires pratiquées, dès 1939, par l'un de nous. Il est formé par des amas compacts de cellules assez claires, avec un noyau volumineux dont la chromatine est souvent disposée en rayon de roue centrale, le tout rappelant fidèlement l'aspect des tumeurs séminifères qu'on rencontre chez l'Homme (*fig.* 4).

Les tumeurs interstitielles sont observées chez des rats inoculés avec des doses variées, et après un temps de latence allant de 15 mois au minimum jusqu'à 26 mois. Elles se trouvent chez des animaux entiers, castrés ou après injection d'hormone gonadotrope. L'étude histologique révèle dans tous les cas une structure typique du tissu tumoral, d'une teinte jaune soufre, très molle, et constitué par des cellules polygonales ou arrondies à cytoplasme éosinophile et d'autres cellules plus volumineuses dont le cytoplasme est criblé de vacuoles lipidiques (*fig.* 3).

Enfin, la tumeur embryonnaire fut découverte chez un Rat de plus de 2 ans, 20 mois après l'injection du chlorure de zinc et ayant reçu 200 unités de gonadotrophine. Il s'agit d'un dysembryome malin avec des métastases au niveau des ganglions paragastriques, du diaphragme, des poumons et du foie (*fig.* 1 et 2).

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Dysembryome du testicule chez un rat de 28 mois, ayant reçu une injection de 1/20e de millilitre de chlorure de zinc + 200 unités d'hormone gonadotrope (G × 90).

Fig. 2. — Même dysembryome (G × 810).

Fig. 3. — Tumeur interstitielle chez un rat, 21 mois après l'inoculation de 1/20e de millilitre de chlorure de zinc (G × 810).

Fig. 4. — Séminome chez un rat, âgé de 28 mois, après injection intratesticulaire de 1/40e de millilitre de chlorure de zinc (G×810).

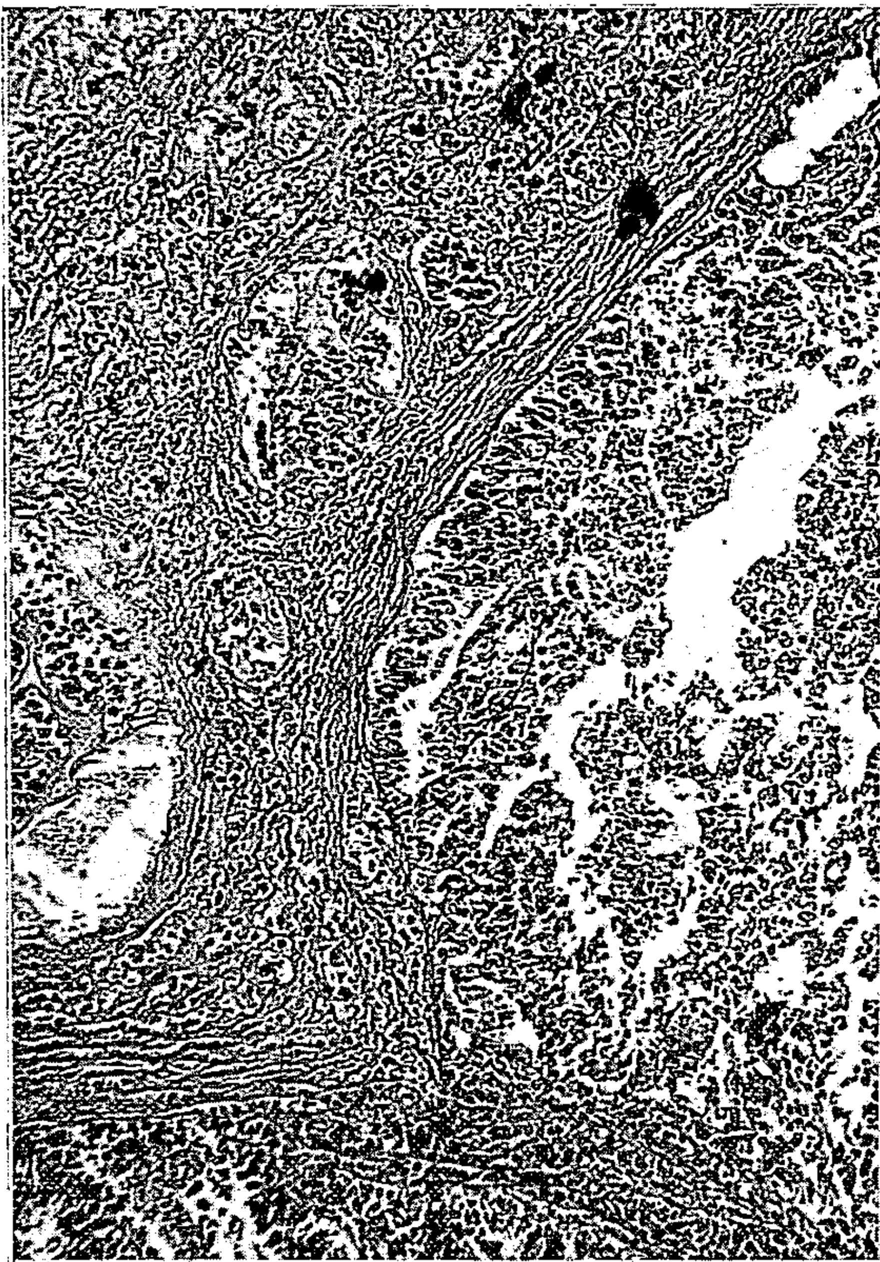


Fig. 1.

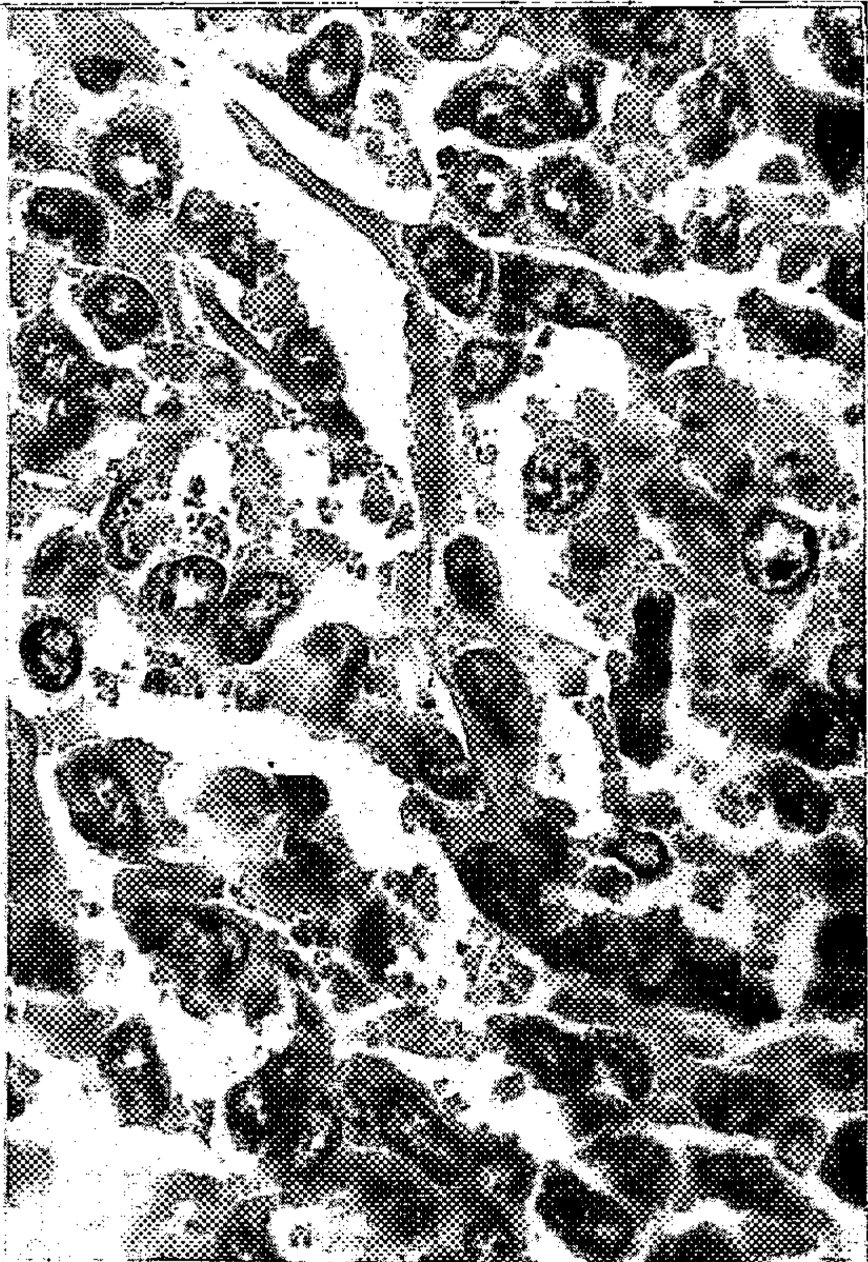


Fig. 2.

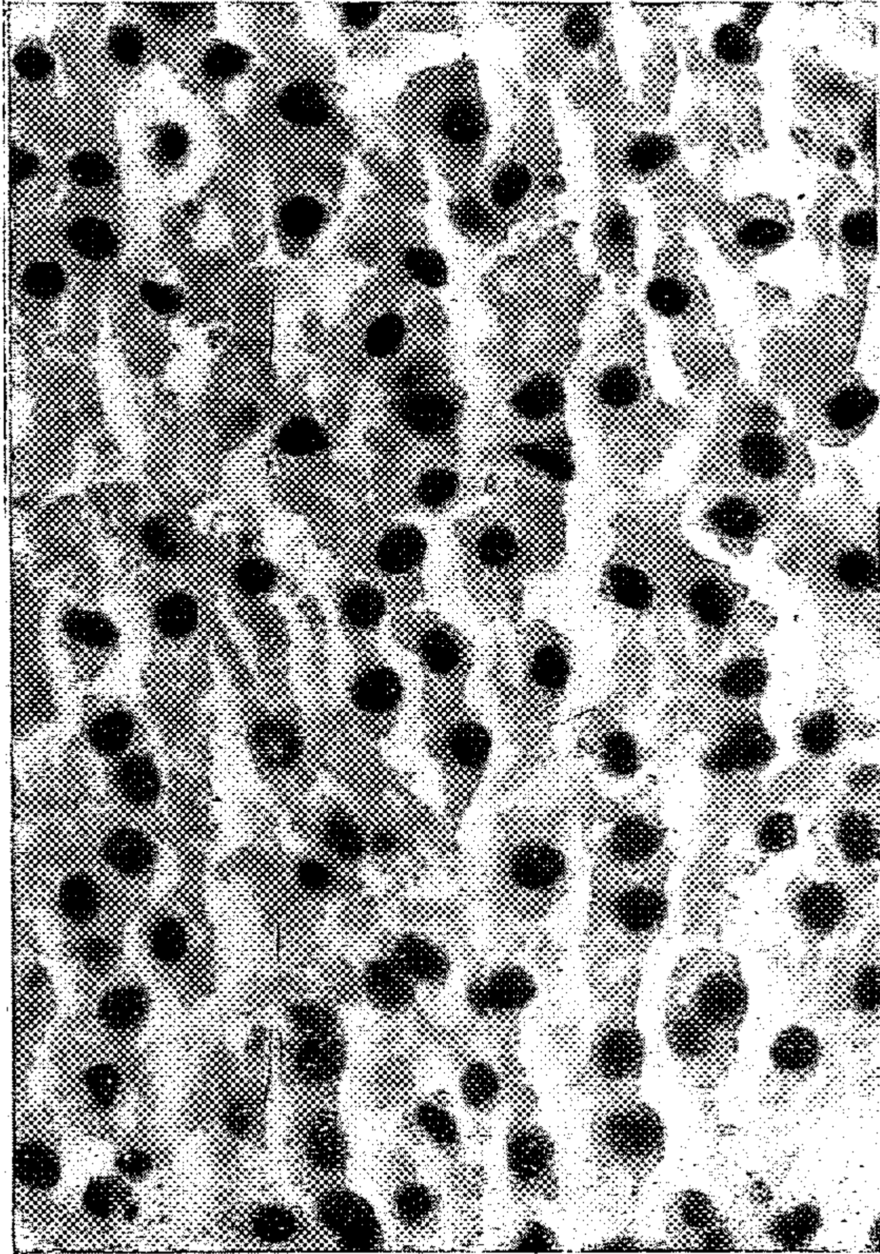


Fig. 3.

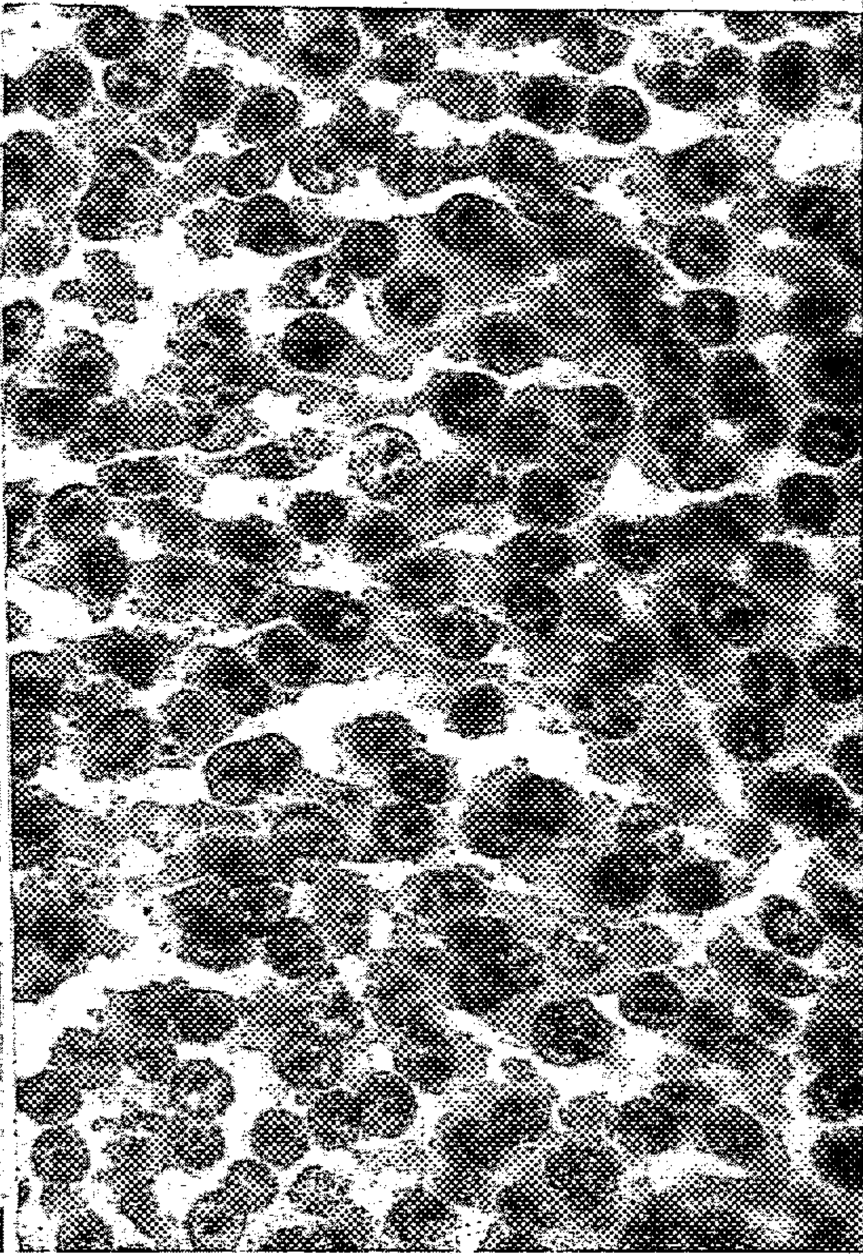


Fig. 4.

Sur le vu de ces résultats, le chlorure de zinc en solution, injecté dans le testicule, est donc susceptible de provoquer chez le Rat la formation de tumeurs variées. Mais cette action doit se poursuivre de longs mois, aucune tumeur n'étant apparue avant le 15e mois suivant l'inoculation. Certains points restent encore à préciser, comme par exemple le rôle des hormones qui dans nos séries d'expériences ne semblent pas avoir eu un effet déterminant.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

(1) I. MICHALOWSKY, *Virchows Arch.*, 267, 1928, p. 27.
(2) H. J. BAGG, *Amer. J. Cancer*, 26, 1936, p. 69.
(3) V. ANISSIMOVA, *Amer. J. Cancer*, 36, 1939, p. 229.
(4) R. L. CARLETON, N. P. FRIEDMAN et E. J. BOMZE, *Cancer*, 6, 1953, p. 464.
(5) L. I. FALIN et K. E. GROMZEWA, *Amer. J. Cancer*, 36, 1939, p. 233.
(6) R. A. WILLIS, *Brit. J. Exper. Pathol.*, 15, 1934, p. 234.
(7) J. GUTHRIE, *Brit. J. Exper. Path.*, 10, 1956, p. 134.
(8) M. GUÉRIN, *Tumeurs spontanées des animaux de laboratoire*, 1954, A. Legrand et Cie, Paris.
(9) F. D. BULLOCK et M. R. CURTIS, *J. Cancer Res.*, 14, 1930, p. 1.

(Institut de Recherches sur le Cancer Gustave Roussy, Villejuif, Seine.)

La séance est levée à 16 h.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 25 mai 1959.)

Note présentée le même jour, de M. *Chen Che-Pen*, Sur le calcul des pertes de charge à partir de la répartition de vitesse dans les canaux infiniment larges rectangulaires :

Page 2948, 26e ligne, *au lieu de* $\mathcal{F}$ $(= u\sqrt{gh})$ le nombre de Froude, *lire* $(\mathcal{F} = u/\sqrt{gh})$ le nombre de Froude.

Page 2949, 3e ligne, *au lieu de* Ainsi, pour $\lambda/h \leqq 0{,}1$, *lire* Ainsi, $y/h \leqq 0{,}1$.

» » 6e ligne, *au lieu de*

$$\frac{U_m}{u_*} 5{,}65 \log_{10} \frac{hu_*}{\nu} + 4{,}85 - A,$$

lire

$$\frac{U_m}{u_*} = 5{,}65 \log_{10} \frac{hu_*}{\nu} + 4{,}85 - A.$$

» » 11e ligne, *au lieu de*

$$\tau_0 = c_f \rho \frac{U}{2} = \frac{\lambda}{4} \rho \frac{U}{2},$$

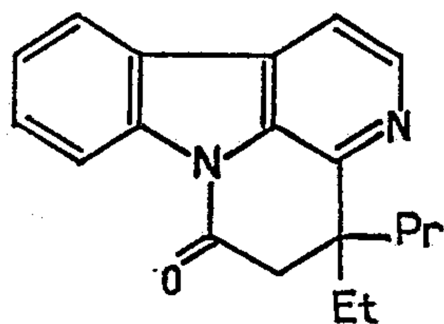
lire

$$\tau_0 = c_f \rho \frac{U^2}{2} = \frac{\lambda}{4} \rho \frac{U^2}{2}.$$

(*Comptes rendus* du 5 octobre 1959.)

Note présentée le 28 septembre 1959, de MM. *Frédérick Bartlett*, *William I. Taylor* et *Raymond-Hamet*, Sur la constitution de quatre alcaloïdes isolés des écorces de l'*Hunteria eburnea* Pichon, l'éburnamine, l'iso-éburnamine, l'éburnaménine et l'éburnamonine :

Page 1259, formule (V), *lire*



(V)

Page 1260, 8e ligne, *au lieu de* l'aspidospermine (1), (3), *lire* l'aspidospermine (I) (3).

» » 24e ligne, *au lieu de* c-Éthyl, *lire* C-Éthyl.

(*Comptes rendus* du 16 novembre 1959.)

Note présentée le 9 novembre 1959, de MM. *Bernard Migaud* et *Jean Talbot*, Influence de la pureté du fer sur la discontinuité à la limite élastique observée sur les courbes de traction :

Page 2071, légende de la figure 2, *au lieu de*
———— Échantillons refroidis lentement.
- - - - - - Échantillons trempés à l'eau.

lire
———— Échantillons trempés à l'eau.
- - - - - - Échantillons refroidis lentement.

Note présentée le 9 novembre 1959, de MM. *Jean Lecomte*, *Clément Duval* et Mlle *Colette Wadier*, Analogies du fluor et de l'oxygène observées dans leurs complexes par spectrographie infrarouge :

Page 1992, *au lieu du* texte qui y figure, *lire* celui qui se trouve à la page 1993 et inversement.

Notice nécrologique sur M. JEAN CABANNES, par M. *Gustave Ribaud* :

Page 1979, 13e ligne, *au lieu de* « Royal Society », *lire* « Royal Institution of Great Britain ».



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE NOVEMBRE 1959.

Frédéric Joliot-Curie, par C. F. POWEL, D. V. SKOBELTZYNE, L. INFELD, BRUNO PONTECORVO, LOUIS DE BROGLIE, ANTOINE LACASSAGNE, JEAN TEILLAC, JEAN ORCEL, EUGÉNIE COTTON, MARCEL BATAILLON, LOUIS BARRABE, GEORGES COGNIOT, PIERRE BIQUARD, PIERRE SAVEL, PIERRE RADVANYI, FRANCIS SUZOR. *Quelques textes de Frédéric Joliot-Curie. Quatre-lettres de Paul Langevin à Frédéric Joliot-Curie*, in *La Pensée*, nouvelle série, n° 87, septembre-octobre 1959. Paris; 1 fasc. 26 cm.

Pierwszy w Polsce reaktor Jadrowy, par LESZEK LABNO, KZRYSZTOF ZARNOWIECKI. Préface de JOZEFA HURWICA. Warszawa, Panstwowe Wydawnictwa Techniczne, 1958; 1 vol. 20,5 cm.

Proceedings of the symposium on the failure and defects of bridges and structures, by JAPAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS and ARCHITECTURAL INSTITUTE OF JAPAN Tokyo, Japan Society for the Promotion of Science, 1958; 1 fasc. 26 cm.

LEONHARDI EULERI OPERA OMNIA. *Commentationes mechanicae ad theoriam motus punctorum pertinentes*. Serie 2, Vol. VII, édidit CHARLES BLANC. Lausanne, Orell Füssli, Turici, 1958; 1 vol. 29 cm.

LEONHARDI EULERI OPERA OMNIA. *Theoria motuum lunæ nova methodo pertractata*, édidit LÉO COURVOISIER. Serie 2, Vol. XXII. Lausanne, Orell Füssli Turici, 1958; 1 vol. 29 cm.

Verdun the Battle for Freedom. Fortieth Anniversary. New York, American order of the Association nationale des Croix de guerre of France, 1959; 1 vol. 27,5 cm.

Recherche géologique et minérale en Polynésie française. Paris, Inspection générale des mines et de la géologie, 1959; 1 fasc. 27 cm.

L'industrie du pétrole au XIXe *siècle* (1780-1900), par ARTHUR BIREMBAUT, in *Cahiers d'histoire mondiale*, vol. V, n° 1, 1959. Neuchâtel, Éditions de la Baconnière; 1 fasc. 24 cm.

Geologia československých Karpàt, par DIMITRIJ ANDRUSOV. Zvazok 1. Bratislava, Vydavatel'stvo Slovenskej Akademie Vied, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Structural geology of the Dryden and Harford quadrangles, New York, by ROBERT G. SUTTON. Albany, the University of the state of New York, 1959; 1 fasc. photocopié 28 cm.

Université Ivan Franko (Lvov). L'vovskœ otdelenie Ukraniskogo botanitcheskogo obchtchestva. *Rost Rastenii* (Croissance des végétaux), rédigé par S. O. GREBINSKII. Documents d'un symposium sur la physiologie et l'écologie de la croissance des végétaux tenu à Lvov, du 2 au 10 juin 1958; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Kours mineralogii, par E. K. LAZARENKI. Tchastinai I. *Zagal'na mineralogija*. Université de Lvov, 1958; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

(*A suivre*.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE ANNUELLE DES PRIX DU LUNDI 14 DÉCEMBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

M. **ALBERT PORTEVIN**, prononce l'allocution suivante :

MESSIEURS,

Pendant les trois premiers trimestres de la présidence que vous m'aviez confiée, j'ai cru que cette année je n'aurais à honorer la mémoire d'aucun de nos Membres titulaires. Hélas, en octobre, nous avons perdu successivement l'Amiral Georges Durand-Viel et Jean Cabannes, puis, il y a quelques jours, la mort de Paul Lebeau nous était annoncée. Par ailleurs, au cours de l'année, la mort nous avait enlevé quatre de nos Correspondants, Albert Thuloup et Louis Roy pour la Section de mécanique; Hilmar Johannes Backer, pour celle de chimie et Balthasar Van der Pol, pour les Sections des académiciens libres et des applications de la science à l'industrie.

GEORGES DURAND-VIEL qui vient de nous quitter le 8 octobre était né au Havre, le 11 mars 1875. Une carrière navale particulièrement brillante le conduisit en 1931 au poste de Chef d'État-Major général et de Vice-Président du Conseil supérieur de la Marine. Vice-Amiral en 1928, il avait commandé en Chef la première escadre de 1929 à 1931. Il fut grand-croix de la Légion d'honneur et Médaillé militaire.

D'une haute culture scientifique et d'une aptitude remarquable pour la recherche, il fut toujours préoccupé d'appliquer au problème marin et de répandre dans le personnel les méthodes de la science. Pendant qu'il commandait des sous-marins, il publiait deux Mémoires sur les moteurs dont l'un donne une relation entre les nombres de tours des hélices, le déplacement et une vitesse prévue. L'expérience a confirmé par la suite ses conclusions. Il indiquait dans une Note les erreurs de

visée considérables qui peuvent résulter de la flexion des périscopes. Il apportait de nombreux perfectionnements à la construction et à la manœuvre des sous-marins en améliorant les gouvernails de plongée, en développant la rapidité d'immersion d'un sous-marin attaqué, en dotant ces navires de bouées téléphoniques utilisables en cas d'accident, en perfectionnant l'approvisionnement d'air comprimé et le cloisonnement.

Son passage à l'École des Officiers canonniers et son service d'artillerie sur le cuirassé *Démocratie* furent pour lui l'occasion d'une étude sur l'appréciation du tir dans les escadres. Pour l'entraînement des canonniers, il suggéra la construction d'un ponton à roulis artificiel. Enfin, il proposa un dispositif d'une grande simplicité qui permit d'améliorer très sensiblement la précision du tir à la mer.

En 1912, frappé par la lenteur relative des cuirassés français, il établit un projet de croiseur rapide qui ne fut pas réalisé mais dont cependant plusieurs dispositions furent adoptées bien des années plus tard sur le cuirassé *Dunkerque*.

A la même époque, il présentait une étude mathématique des lois relatives à l'avancement et à la constitution des cadres d'Officiers de marine qui retint l'attention de Paul Painlevé alors rapporteur du budget de la Marine à la Chambre des Députés. Ces formules furent adoptées ultérieurement.

Le 31 octobre 1959, notre confrère **Jean Cabannes** s'éteignait aux Lecques, dans le Var, dans la propriété où il s'était retiré depuis quelques années, atteint par une grave maladie. Ses obsèques ont eu lieu le lundi 2 novembre, dans le petit cimetière de Saint-Cyr-sur-Mer, où repose déjà notre regretté confrère Charles Fabry.

Né à Marseille, le 12 août 1885, après de brillantes études secondaires au Lycée de Nice, Jean Cabannes est reçu en 1906 au concours d'entrée à l'École normale supérieure; obligé de gagner le Midi pour raisons de santé, il quitte l'École deux ans plus tard pour préparer, à la Faculté de Marseille, l'agrégation de Physique. Reçu en 1911, il accomplit son service militaire de 1911 à 1913.

Passionné pour la recherche, enthousiasmé par l'atmosphère de travail rencontrée au cours des années précédentes dans ce laboratoire de Physique de Marseille, qu'animaient alors Charles Fabry et Henri Buisson, Jean Cabannes retourne dans sa ville natale où il va pouvoir enfin aborder sa thèse de doctorat. Malheureusement, un an après, survient la guerre.

Jusqu'en 1919, d'abord dans l'infanterie, puis à la tête d'une section de repérage au son Cotton-Weiss, il doit abandonner son cher laboratoire qu'il retrouvera seulement à la fin des hostilités.

Nommé en 1932 correspondant de notre Académie pour la Section de physique, il y était élu en 1946, avec une unanimité qui témoignait de l'estime que notre institution accordait à son œuvre scientifique.

Reprenant l'explication donnée par Lord Rayleigh de la lumière bleue du ciel, il entreprend une série d'expériences sur la diffusion moléculaire qui le conduit à introduire dans la formule de Rayleigh un coefficient de correction qui tient compte de l'anisotropie; la nouvelle formule est connue maintenant sous le nom de Rayleigh-Cabannes.

Il pousse ensuite l'étude de la diffusion moléculaire dans les liquides purs et les cristaux.

Puis à l'aide de spectrographes de plus en plus lumineux et de l'interféromètre de Perot et Fabry, il apporte d'importantes contributions à l'étude du ciel nocturne et de l'ozone atmosphérique.

En marge de ses recherches, en dehors d'un enseignement magistral auquel il s'est toujours dévoué, Jean Cabannes a accepté, sans les rechercher, les charges les plus diverses chaque fois que l'intérêt de la science était en jeu. En des heures difficiles, il a assumé les fonctions de doyen de la Faculté des sciences de Paris et celles de recteur suppléant; Membre du Bureau des longitudes pendant de nombreuses années, il a été appelé à le présider en 1955 et 1956.

Paul Lebeau est né à Boiscommun, Loiret, le 19 décembre 1868. Il vient de mourir à Massy, Seine-et-Oise, le 18 novembre 1959. Ancien élève de l'École de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris il fit ses premières recherches sous la direction d'Henri Moissan dont il fut longtemps le collaborateur et l'assistant. Il dut à ce maître technicien incomparable d'avoir rapidement développé ses qualités d'expérimentateur et d'avoir pris le goût des problèmes qui présentent des difficultés particulières d'ordre expérimental. Chargé ensuite de participer à la Sorbonne à l'enseignement d'Henry Le Chatelier, il y a acquis la maîtrise des disciplines de la thermodynamique où les mesures jouent un rôle capital alors qu'il s'agit d'équilibres chimiques.

L'enseignement de la toxicologie à l'École supérieure de pharmacie le conduisit à la publication, avec la collaboration de G. Courtois, d'un *Traité de pharmacie chimique* qui est universellement apprécié.

C'est un peu en marge de son programme d'enseignement qu'il réalisa la partie la plus originale de son œuvre : thèse sur le glucinium, étude des siliciures de fer, des oxydes d'uranium, détermination précise et définitive du poids atomique de celui-ci, préparation industrielle du fluor, analyse du gaz d'éclairage, étude de la carbonisation des combustibles solides, classification de ces combustibles.

Dès la déclaration de la guerre de 1914-1918, Paul Lebeau, qui s'était mis à la disposition de la Défense nationale, fut amené à organiser la préparation de l'acide cyanhydrique comme gaz d'attaque et surtout l'étude des mesures défensives contre les gaz employés par l'ennemi, mesures dont l'efficacité contribuèrent sans aucun doute à la fin des hostilités.

Enfin, diverses études à hautes températures le conduisirent à la publication avec divers collaborateurs, d'un Mémoire intitulé *Fours électriques et Chimie.*

L'Académie l'avait élu membre de sa Section de chimie en remplacement d'Henry Le Chatelier, le 15 mars 1937.

Albert Thuloup, Correspondant pour la Section de mécanique, est décédé à Grasse le 11 mars 1959.

Né le 2 mars 1878, il était entré à l'École polytechnique en 1896 et en était sorti deux ans plus tard dans le Corps du Génie maritime. Chargé du port de Bizerte, de 1912 à 1916, il fut ensuite appelé à l'École d'application du Génie maritime.

La carrière proprement scientifique de Thuloup fut accomplie entre 1916 et 1938. Invité à continuer l'œuvre de Marbec en Mécanique, et, plus précisément, en Élasticité et en Résistance des matériaux, Thuloup donna aux idées de Marbec un tour plus analytique nécessaire aux calculs précis. Simultanément, il entreprit une œuvre personnelle qui porta principalement sur les phénomènes de flambement, sur les tuyautages et sur les enveloppes.

On peut regretter que, victime de son état de santé, Albert Thuloup ait dû, à partir de 1938, renoncer à ses recherches. Il eut, cependant, la consolation de constater que son œuvre avait été le point de départ de travaux très considérables réalisés dans les ports et établissements de la Marine, notamment dans le domaine des matériaux et des enveloppes et tuyautages travaillant à chaud et sous pression.

Louis Roy, né à Troyes le 21 juin 1882, est mort à Toulouse le 13 juillet 1959.

A sa sortie de l'École supérieure d'électricité de Paris, il fut d'abord ingénieur à la Société alsacienne de constructions mécaniques à Belfort, mais revint bientôt à l'École supérieure d'électricité de Paris, où, pendant huit ans, il occupa les postes de préparateur et chef de travaux. Il mit à profit cette période pour préparer une thèse de doctorat sur *Les propriétés thermomécaniques des corps solides.*

Dans ce travail, il considère le cas d'une barre métallique suspendue en son milieu et dont on suppose que les tronçons élémentaires subissent de rapides échauffements initiaux quelconques. Il déduit de ces données les variations de température et de position des diverses portions infinitésimales de la barre, en étudiant principalement ses mouvements vibratoires et longitudinaux. C'est là l'exemple le plus intéressant de cette branche de la thermomécanique inaugurée vers 1835 par Duhamel, mais dont on n'avait fait jusqu'alors que des applications à des cas compliqués et peu naturels.

De 1911 à 1914, il fait paraître une dizaine de mémoires sur des questions d'élasticité particulièrement ardues; il étudie les petits mouvements de solides élastiques affectés de viscosité, c'est-à-dire dans lesquels les forces élastiques s'accompagnent de frottements intérieurs proportionnels aux vitesses de déformation des éléments de volume, et il considère les trois cas des fils minces, des membranes flexibles et des milieux indéfinis à trois dimensions. Ces phénomènes de viscosité introduisent, dans les équations générales aux dérivées partielles, des termes du troisième ordre qui rendent les solutions analytiques de plus en plus complexes à mesure qu'augmentent les coefficients qui affectent ces termes.

Les recherches de Louis Roy s'orientent, de 1916 à 1924, soit vers l'Électrodynamique de Helmholz-Duhem à laquelle il consacre d'importants travaux comportant des applications à des problèmes concrets, soit vers l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques planes périodiques, de leur réflexion et de leur réfraction, étude qu'il applique aux phénomènes lumineux dans les corps biréfringents.

A la fin de sa carrière, Louis Roy porta un intérêt très vif à l'Astronomie. On se souvient encore à l'Observatoire de Toulouse de son talent d'observateur habile et passionné à qui les étoiles faisaient oublier jusqu'aux heures des repas et du sommeil.

Hilmar Johannes Backer est né le 13 janvier 1882 à Dordrecht, en Hollande. Il est mort à Glimmen, Pays-Bas, le 29 avril 1959.

Ses publications scientifiques sont très nombreuses et semblent tout d'abord porter sur une multitude de sujets. Il faudrait des pages entières pour en donner seulement les titres. En fait, on peut les grouper en deux parties principales : la première, consacrée à des travaux de Chimie organique pure, ayant donné lieu à environ 200 mémoires, et la seconde, commençant une dizaine d'années plus tard, ayant pour objet la Chimie végétale. Cette seconde partie s'est poursuivie sans interruption des recherches de la première.

Les travaux de Chimie pure débutent par la préparation de sa thèse de doctorat. L'emploi de l'électricité pour réduire certaines substances de nature organique avait, depuis les recherches classiques de Elbs, Haber et autres, causé un vif intérêt, aussi bien dans les laboratoires scientifiques que chez les techniciens. Backer choisit d'utiliser le même moyen pour réduire le groupement nitro dans le cas où l'instabilité des composés causerait quelques difficultés. Il étudia à cet effet la réduction du groupement $—NO_2$, lié au groupement $—NH_2$ des nitramines primaires et secondaires, substances dérivées par hydrolyse d'une classe de composés découverte par Franchimont et appelée nitramides.

En 1938, ouvrant la série de ses recherches de chimie végétale il a étudié, en collaboration avec N. H. Haack, le principe vésicant du latex de Renghas ou *Semecarpus heterophylla* Bl., arbre de la famille des Anacardiacées qui croît dans les Indes néerlandaises où sa présence est très redoutée. Ce latex existe dans toutes les parties de l'arbre. C'est du fruit que Backer a isolé le principe toxique à l'état pur, sous forme d'un liquide visqueux, presque incolore, distillant sous une pression très réduite. Il ressemble beaucoup à l'urushiol retiré de la laque japonaise par Majima et ses collaborateurs en 1922; il n'en diffère que par deux atomes d'hydrogène en plus. Backer a démontré que le nouveau principe, le renghol, est, comme celui de l'arbre japonais, un dérivé de pyrocatéchol, mais avec une chaîne en $C_{15}H_{29}$ au lieu de $C_{15}H_{27}$.

Reprenant et développant les recherches effectuées dès 1894 par notre confrère M. Gabriel Bertrand sur le latex de l'arbre à laque du Tonkin, il parvient d'accord avec lui à cette conclusion que le laccol naturel et le laccol synthétique devaient être représentés avec une chaîne latérale de la formule $C_{17}H_{31}$.

Backer était très attaché à tout ce qui regarde la France où il n'a manqué ni d'amis, ni d'admirateurs. Il a publié ses Mémoires, en langue française, dans le *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* parfois aussi dans le *Bulletin de la Société chimique de France.*

Le 6 octobre 1959, **Balthasar Van der Pol**, Correspondant de l'Académie pour les Sections des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie, s'est éteint à Wassenaar, Pays-Bas.

La variété et l'ampleur des travaux de Van der Pol, tant dans le domaine de la Physique que dans celui des Mathématiques pures et appliquées, avaient depuis longtemps retenu l'attention de notre Compagnie qui l'avait élu Correspondant en 1957.

Né à Utrecht le 27 janvier 1889, Balthasar Van der Pol fit de fortes études à l'Université de cette ville où, en 1916, il obtient le titre de gradué.

En 1916, il gagne l'Angleterre. Tout d'abord, à Londres, au Laboratoire du Professeur Fleming, il poursuit des recherches sur la Radioélectricité, puis à Cambridge sous la direction de Sir J. J. Thomson il se consacre durant deux ans à des travaux de Physique expérimentale. En 1919, de retour dans sa ville natale, il obtint le grade de Docteur ès sciences. Sa thèse, *High frequency measurements of glow discharges*, est très remarquée et le Professeur H. A. Lorentz le prend comme assistant.

Après une assez longue carrière industrielle, il est chargé, à Genève, de la direction du Comité international des Radiocommunications, poste auquel le désignaient les nombreuses et très originales recherches qu'il avait réalisées à partir de 1925 sur les émetteurs triodes, les liaisons radiotéléphoniques entre la Hollande et les Indes néerlandaises, l'interaction des ondes radioélectriques constituant ce qu'on appelle communément « l'effet Luxembourg ».

Van der Pol a effectué d'importantes recherches mathématiques relatives à la théorie des équations différentielles non linéaires, aux équations de Mathieu et aux oscillations de relaxation. L'application de cette dernière théorie à certains phénomènes physiologiques, tels que les battements du cœur humain, lui a permis de construire, en collaboration avec J. Van der Mark, un modèle reproduisant correctement les courbes relevées directement sur des cœurs vivants.

En 1933, il a étendu la théorie des fonctions de Bessel et des polygones de Tchebichef; en 1939, il a complété ses études sur la propagation des ondes radioélectriques à la surface d'une terre sphérique conductrice de dimensions finies. Les résultats obtenus ont été universellement adoptés et utilisés pour la répartition des fréquences en divers domaines de la Radio. Ces études ont conduit Van der Pol à mettre au point une théorie très complète de l'arc-en-ciel.

Enfin, en 1942, il applique la théorie des nombres à celle de la musique,

puis en 1951, il publie une liste des nombres premiers dans le champ complexe et expose les conséquences arithmétiques dérivant de la théorie des fonctions elliptiques.

MESSIEURS ET CHERS CONFRÈRES,

Aucune institution humaine n'est parfaite, notre Académie comme les autres; aussi, naturellement, les critiques ne lui font pas défaut; l'une de celles qu'on entend fréquemment est que, ses membres représentant obligatoirement des disciplines ou des domaines très différents de la science ne peuvent discuter tous des sujets qui leur sont exposés ou présentés dans leurs séances communes de travail et même s'y intéresser; c'est d'ailleurs là un des multiples aspects du problème qu'on pose constamment de l'opposition entre la culture générale d'une part et d'autre part la spécialisation de plus en plus poussée et organisée à l'égard des progrès accélérés de nos connaissances scientifiques. J'estime au contraire non seulement que cette objection est sans valeur mais que la diversité des disciplines est un des éléments les plus précieux, un des facteurs les plus féconds de la découverte scientifique en permettant, provoquant et facilitant cette opération intellectuelle à laquelle j'ai fait allusion en divers exposés : la *Transposition* (1). J'y ai rassemblé une douzaine d'exemples ayant trait non seulement à la métallographie, mon domaine de prédilection, mais à la physique tant mathématique qu'appliquée (Mécanique des fluides et Hydrodynamique), aux appareils de Laboratoire, à la Chimie, aux formes en mécanique, aux matériaux, notamment des métaux aux autres solides, particulièrement les plastiques, jusqu'à justifier les termes de « métallurgie organique » du professeur Mark et de « minéralographie » du professeur Hedvall. Il serait hors de propos de les citer en cette séance, mais je terminerai par les exemples célèbres fournis, d'une part par l'analyse cristalline par diffraction des rayons X qui est à bien prendre une transposition géniale de Von Laue du phénomène bien connu de la diffraction de la lumière visible par les réseaux linéaires plans d'équidistance de l'ordre du micron à celui d'un réseau tridimensionnel à maille de l'ordre de l'angström, d'autre part, par l'œuvre de Le Chatelier dont

(1) *Voir* notamment : 1° un exemple de transposition des phénomènes et lois en métallographie (*Rev. Mét.*, L, 809, décembre 1953).

2° Deux procédés auxiliaires d'investigation scientifique : la transposition, la méthode du gradient (*La méthode dans les Sciences modernes*, 273, 1958, p. 16).

notre confrère Pierre Jolibois disait avec juste raison que le trait de génie avait consisté à transposer la formule de Clapeyron à la thermochimie.

D'une plus grande envergure encore, si l'on peut dire, la création de la chimie moderne par Lavoisier apparaît essentiellement comme une transposition de la physique et de ses méthodes à la chimie et, si je me permets de le dire, c'est en m'abritant derrière l'autorité de Pasteur [1] que je citerai : « Le trait le plus caractéristique de l'œuvre de Lavoisier c'est à mon avis, si je puis m'exprimer ainsi, d'avoir introduit dans la chimie l'esprit de la physique, et... en apprenant aux chimistes l'usage de la balance, du thermomètre, du baromètre et du calorimètre... ».

Ainsi s'exprime celui qui créa la microbiologie après avoir commencé par renouveler la cristallographie. Celle-ci fut créée par René-Just Haüy [2] qui avait d'abord fait de la botanique [3] et de l'histoire naturelle (excellent dans son test des comparaisons et réflexions sur les différences entre les plantes et les pierres ou cristaux).

Cette transposition de la physique à la chimie ainsi inaugurée d'une manière magistrale par Lavoisier s'est poursuivie et a été particulièrement développée de nos jours. J'en trouverais maint exemple pris dans les études et recherches exposées depuis à notre Académie. Je me contenterai de rappeler l'emploi de toute la gamme des radiations connues et de toutes les conquêtes de la physique nucléaire.

N'oublions pas d'ailleurs que, comme le dit Louis Rougier [4], les grandes découvertes dans le domaine mathématique, depuis les Grecs jusqu'à Descartes, ont été de mutuelles transpositions et échanges, entre la géométrie, l'arithmétique, l'analyse, l'astronomie et la mécanique [1] « mettant en lumière les rapports harmonieux qu'elles contiennent ».

Au surplus, les plus hauts sommets de la pensée scientifique, les esprits les plus lumineux ont toujours été des encyclopédistes, tels, entre beaucoup d'autres, Pascal, Réaumur et cet Alexandre de Humboldt dont nous venons de commémorer le Centenaire.

De là vient la fertilité en découvertes des régions frontalières entre les divers domaines scientifiques; on conçoit la fécondité inépuisable des

---

(1) La Méthode de Lavoisier (publiée dans *Chimie et Chimistes* de A. Massain).

(2) Éloge historique par le Baron Cuvier, secrétaire perpétuel, séance du 2 juin 1823.

(3) On trouve, dans le volume de l'Académie de 1785, p. 210, ses observations et procédés particuliers sur la manière de faire des herbiers. D'ailleurs, à l'Académie, il fut d'abord adjoint botaniste en 1783.

(4) Louis Rougier, *Valeur et avenir de la civilisation occidentale.*

(1) Exemple du calcul tensoriel.

rapports et échanges entre scientifiques, de toutes les disciplines, de tous les domaines même en apparence les plus étrangers et les plus éloignés de la science. Notre Académie crée ainsi un climat, une atmosphère, en un mot un milieu entièrement favorable à cette transposition, j'allais même jusqu'à dire, la transfusion des idées : c'est d'ailleurs, diraient nos confrères botanistes et biologistes, de l'écologie intellectuelle propice à la création et à l'éclosion des nouvelles idées qui, à leur tour, feront souche pour engendrer des découvertes.

Par contre, faut-il voir là une origine, sans être une excuse, de ces conversations, de cette absence de silence auquel traditionnellement font allusion toute nos allocutions présidentielles : si je ne craignais pas d'être accusé de cultiver les expressions paradoxales, je dirais que cet appel au silence est le refrain de tous les discours présidentiels.

Il apparaît résulter de mon propos que loin de s'opposer ou de comprimer les conversations, il faudrait en faciliter l'expression en les diluant dans l'espace ou mieux en les condensant hors de notre salle de séances. J'espère, en terminant, que ce désir pourra être réalisé prochainement.

Ce commerce, ces échanges intellectuels conduisant à de fructueuses transpositions, s'opèrent d'ailleurs dans un plan dépassant celui de notre Académie et s'étendant à celui de l'Institut, conception admirable de l'union des cinq académies.

C'est ainsi que la science apporte un précieux concours aux Inscriptions et Belles-lettres, par exemple, par l'exploration aéronautique et photogrammétrique, et par l'étude, au moyen de nouvelles radiations et de procédés de plus en plus fins pour scruter la matière et de nouvelles méthodes d'analyse utilisables sur des prélèvements de plus en plus minces et de plus en plus menus.

Je donne la parole à M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences chimiques et naturelles pour la lecture du palmarès.

PRIX ET SUBVENTIONS ATTRIBUÉS EN 1959.

MATHÉMATIQUES.

Commissaires : MM. J. Hadamard, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier, G. Darmois, M. Fréchet.

PRIX CARRIÈRE (90.000^fr^). — Le prix est décerné à M. **Christian Pauc**, professeur à la Faculté des sciences de Rennes, pour ses travaux sur la théorie des ensembles. *Rapporteur :* M. R. Garnier.

MÉDAILLE ÉMILE PICARD. — La médaille est décernée à M. **Henri Cartan**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de son œuvre mathématique. *Rapporteur :* M. J. Pérès.

MÉCANIQUE.

Commissaires : MM. A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray.

PRIX MONTYON (275.000^fr^). — Le prix est décerné à M. **René Petit**, ingénieur opticien, pour ses études et réalisations d'instruments de mesure. *Rapporteur :* M. A. de Gramont.

PRIX BOILEAU (80.000^fr^). — Le prix est décerné à M. **Jean-Pierre Guiraud**, ingénieur de recherches à l'Office national d'études et de recherches aéronautiques, pour ses travaux de mécanique des fluides, en particulier sur les écoulements hypersoniques. *Rapporteur :* M. M. Roy.

PRIX ARTHUR DU FAŸ (80.000^fr^). — Le prix est décerné à M. **Louis Béchereau**, ingénieur constructeur d'aéronautique, auteur des plans de l'avion SPAD qui s'est illustré pendant la guerre 1914-1918. *Rapporteur :* M. A. Caquot.

ASTRONOMIE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Fayet, P. Montel, A. Pérard, A. Danjon, J. Baillaud, A. Couder, G. Darmois, P. Tardi.

PRIX BENJAMIN VALZ (80.000^fr^). — Le prix est décerné à M. **Fernand Nahon**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Marseille, pour ses travaux de statistique et dynamique stellaires. *Rapporteur :* M. A. Danjon.

GÉOGRAPHIE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, A. Pérard, R. Courrier, D. Cot, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard.

PRIX TCHIHATCHEF (180.000^fr^). — Le prix est décerné à M. **Jean Messines**, inspecteur général des eaux et forêts à Grenoble, pour ses travaux effectués en Chine, sur la reconstitution forestière et la défense des sols. *Rapporteur :* M. É.-G. Barrillon.

NAVIGATION.

Commissaires : MM. M. de Broglie, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, H. Beghin, D. Cot, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard.

PRIX PLUMEY (460.000fr). — Le prix est partagé entre MM. **Pierre Contensou**, ingénieur en chef du Génie maritime, et **Marcel Bismut**, ingénieur de recherches à l'Office national d'études et de recherches aéronautiques, pour leurs travaux respectifs sur la dynamique du vol. *Rapporteur :* M. M. Roy.

PHYSIQUE.

Commissaires : MM. M. de Broglie, Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, C. Gutton, J. Cabannes, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, J. Lecomte.

PRIX HENRI DE PARVILLE (200.000fr). — Le prix est décerné à M. **Jean Brossel**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux sur la résonance nucléaire magnétique. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

PRIX PIERSON-PERRIN (215.000fr). — Le prix est décerné à M. **Georges-Albert Boutry**, professeur au Conservatoire national des arts et métiers, pour ses recherches relatives à l'électronique et à la photoélectricité. *Rapporteur :* M. A. de Gramont.

CHIMIE.

Commissaires : MM. G. Bertrand, M. Delépine, P. Lebeau, J. Duclaux, A. Portevin, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron.

PRIX MONTYON DES ARTS INSALUBRES (275.000fr). — Le prix est décerné à M. **Guy Pannetier**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux sur la préparation de l'hydrazine dans des conditions de grande sécurité. *Rapporteur :* M. G. Chaudron.

PRIX JECKER (630.000fr). — Le prix est décerné à M. **Charles Prévost**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses travaux de chimie organique. *Rapporteur :* M. Ch. Dufraisse.

PRIX L. LACAZE (460.000fr). — Le prix est décerné à M. **André Michel**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses travaux sur les composés ferromagnétiques. *Rapporteur :* M. G. Chaudron.

FONDATION CAHOURS (80.000fr). — Un prix est décerné à M. **Maurice Bernard**, professeur au Lycée Carnot, pour son travail sur les carbamates métalliques. *Rapporteur* : M. L. Hackspill.

MÉDAILLE BERTHELOT. — La médaille est décernée à M. **André Michel**, lauréat du prix La Caze de chimie. *Rapporteur :* M. G. Chaudron.

PRIX ROCHAT-JULIARD (140.000fr). — Le prix est décerné à M. **Émile Rinck**, chef de travaux à l'École supérieure de chimie de Paris, pour ses recherches sur les métaux alcalins et alcalino-terreux. *Rapporteur :* M. L. Hackspill.

PRIX EN HOMMAGE AUX SAVANTS FRANÇAIS ASSASSINÉS PAR LES ALLEMANDS EN 1940-1945 : RAYMOND BERR, GABRIEL FLORENCE, ANDRÉ WAHL (120.000fr). — Le prix est décerné à M. **Louis Beaujard**, chef de service à l'Institut des recherches sidérurgiques, pour ses recherches de métallographie et sur l'emploi des ultrasons en métallurgie. *Rapporteur :* M. G. Chaudron.

GÉOLOGIE.

Commissaires : MM. Ch. Jacob, F. Grandjean, R. Courrier, P. Fallot, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, G. Delépine, L. Moret, J. Wyart.

PRIX DELESSE (100.000^{fr}). — Le prix est décerné à M. **Claude Guillemin**, chef de département au Bureau de recherches géologiques, géophysiques et minières, pour ses travaux se rapportant à la minéralogie du plomb. *Rapporteur :* M. J. Wyart.

PRIX ANDRÉ-C. BONNET (500.000^{fr}). — Le prix est décerné à Mlle **Dorothée Le Maître**, professeur à la Faculté libre des sciences de Lille, pour ses travaux sur les faunes paléozoïques. *Rapporteur :* M. G. Delépine.

FONDS DES JEUNES GÉOLOGUES (53.000^{fr}). — Une bourse est accordée à M. **Alain Foucault**, licencié ès sciences, pour sa thèse sur la région d'Huescar (Espagne). *Rapporteur :* M. P. Fallot.

PHYSIQUE DU GLOBE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, A. Pérard, R. Courrier, J. Cabannes, G. Darrieus, G. Ribaud, P. Tardi, A. Léauté.

FONDATION FERNAND HOLWECK (100.000^{fr}). — Un prix est décerné à M. **Émile Thellier**, et à Mme, née **Odette Costes**, respectivement professeur et chef de travaux à la Faculté des sciences de Paris, pour leurs travaux sur l'intensité du champ magnétique terrestre dans le passé. *Rapporteur :* M. Ch. Maurain.

BOTANIQUE.

Commissaires : MM. G. Bertrand, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, Ph. Guinier, L. Plantefol, R. Gautheret.

PRIX MONTAGNE (140.000^{fr}). — Le prix est décerné à M. **Jacques Boidin**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Lyon, pour ses travaux sur les champignons aphyllophorales. *Rapporteur :* M. R. Heim.

PRIX FOULON (140.000^{fr}). — Le prix est décerné à M. l'Abbé **Paul-Victor Fournier**, docteur ès sciences de l'Université de Paris, pour l'ensemble de ses observations et découvertes sur la floristique française. *Rapporteur :* M. H. Humbert.

PRIX AUGUSTE CHEVALIER (145.000^{fr}). — Le prix est décerné à M. **Jean-F. Leroy**, sous-directeur du Laboratoire d'agronomie coloniale au Muséum national d'histoire naturelle, pour l'ensemble de ses travaux de systématique et d'organographie relatives aux régions tropicales. *Rapporteur :* M. H. Humbert.

ZOOLOGIE.

Commissaires : MM. P. Portier, É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Ch. Champy, E. Fauré-Fremiet.

PRIX POUCHARD (100.000^{fr}). — Le prix est décerné à M. **Grégoire Tregouboff**, directeur honoraire de la station zoologique de Villefranche-sur-Mer, pour ses travaux de planctonologie et d'océanographie. *Rapporteur :* M. L. Fage.

ÉCONOMIE RURALE.

Commissaires : MM. G. Bertrand, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, M. Lemoigne, Ph. Guinier, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, Cl. Bressou, M. Fontaine.

PRIX PAUL MARGUERITE DE LA CHARLONIE (450.000[fr]). — Le prix est décerné à M. **Henri Velu**, vétérinaire-colonel, ancien chef du Laboratoire de recherches du Service de l'élevage du Maroc, pour sa contribution à l'hygiène animale en Afrique du Nord et notamment ses travaux sur la fluorose. *Rapporteur :* M. Cl. Bressou.

PRIX NICOLAS ZVORIKINE (80.000[fr]). — Le prix est décerné à M. **André Voisin**, agriculteur, pour sa méthode d'exploitation des herbages appliquée dans son domaine. *Rapporteur :* M. Cl. Bressou.

PRIX FOULON (140.000[fr]). — Le prix est décerné à M. **Pierre Grison**, directeur de recherches à l'Institut national de la recherche agronomique, pour l'ensemble de ses travaux d'entomologie appliquée. *Rapporteur :* M. R. Fabre.

MÉDECINE ET CHIRURGIE.

Commissaires : MM. P. Portier, Ed. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, J. Tréfouël, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Ch. Champy, Fr. de Gaudart d'Allaines.

PRIX MONTYON (500.000[fr]). — Le prix est décerné à M. **Marcel Bessis**, directeur du Laboratoire de recherches du Centre national de transfusions, pour ses travaux sur la microscopie électronique des éléments sanguins. *Rapporteur :* M. Ch. Laubry.

PRIX BRÉANT (360.000[fr]). — Un prix est décerné à M. **Théophile Alajouanine**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, pour l'ensemble de ses travaux neurologiques. *Rapporteur :* M. G. Guillain.

PRIX CHAUSSIER (260.000[fr]). — Le prix est décerné à M. **Roger Huron**, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse, pour ses travaux sur les méthodes statistiques appliquées à la génétique humaine. *Rapporteur :* M. L. Bazy.

PRIX BELLION (185.000[fr]). — Le prix est décerné à M. **François Bourlière**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux de gérontologie. *Rapporteur :* M. L. Binet.

FONDATION LANNELONGUE (160.000[fr]). — Une allocation est attribuée à M[me] Veuve **Henri Lenormant**, née **Denise Cazauran**, en mémoire des travaux de neurophysiologie de son mari. *Rapporteur :* M. A. Lacassagne.

CANCER ET TUBERCULOSE.

Commissaires : MM. L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Ch. Champy.

PRIX BARIOT-FAYNOT (100.000[fr]). — Le prix est décerné à M. **Henri Milhiet**, chirurgien des sanatoriums publics, pour l'ensemble de ses travaux de chirurgie pulmonaire et notamment pour son ouvrage intitulé : *Anatomie et chirurgie du péricarde. Applications à la chirurgie broncho-pulmonaire. Rapporteur :* M. L. Bazy.

FONDATION ROY-VAUCOULOUX (200.000^{fr}). — Un prix est décerné à MM. **François Jacob** et **Élie Wollman**, chefs de laboratoire à l'Institut Pasteur, pour leurs travaux sur les processus sexuels chez les Bactéries. *Rapporteur :* M. A. Lacassagne.

PHYSIOLOGIE.

Commissaires : MM. P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, G. Guillain, R. Fabre.

PRIX MONTYON (275.000^{fr}). — Le prix est décerné à M. **Henri Gastaut**, professeur à la Faculté de médecine de Marseille, pour l'ensemble de ses travaux de neurophysiologie. *Rapporteur :* M. G. Guillain.

FONDATION DU D^{r} ET DE Mme PEYRÉ (125.000^{fr}). — Un prix est décerné à M. **Antoine Jullien**, professeur à la Faculté des sciences de Besançon, pour ses divers travaux de physiologie expérimentale, notamment ceux qui concernent le cœur d'escargot. *Rapporteur :* M. L. Binet.

STATISTIQUE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, G. Darmois, R. Brard.

PRIX MONTYON (275.000^{fr}). — Le prix est décerné à M. **André Blanc-Lapierre**, professeur à la Faculté des sciences d'Alger, pour ses travaux sur l'application à la physique de la théorie des probabilités. *Rapporteur :* M. G. Darmois.

HISTOIRE ET PHILOSOPHIE DES SCIENCES.

Commissaires : MM. M. Delépine, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, L. Fage, R. Courrier, R. Heim, R. Garnier.

PRIX BINOUX (200.000^{fr}). — Le prix est décerné à M. **Louis Ferrand**, ingénieur-conseil, pour son ouvrage intitulé : *De l'aluminium. Cent ans après. Rapporteur :* M. A. Portevin.

OUVRAGES DE SCIENCES.

Commissaires : MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier, G. Ribaud, L. Fage, A. Pérard.

PRIX HENRI DE PARVILLE (185.000^{fr}). — Le prix est décerné à M. **Pierre Montagne**, examinateur des élèves à l'École polytechnique, pour son ouvrage intitulé : *Tables abrégées de puissances entières. Rapporteur :* M. É.-G. Barrillon.

PRIX GÉNÉRAUX.

PRIX FONDÉ PAR L'ÉTAT : GRAND PRIX DES SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES (2.000.000^{fr}). — Commissaires : MM. R. Courrier, G. Bertrand, M. Delépine, P. Lebeau, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron; Ch. Jacob, F. Grandjean, P. Fallot, P. Pruvost, J. Piveteau,

J. Wyart; R. Souèges, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, L. Plantefol, R. Gautheret; É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, P.-P. Grassé, Ch. Champy, Em. Fauré-Fremiet; M. Lemoigne, Ph. Guinier, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, Cl. Bressou, M. Fontaine; P. Portier, L. Binet, Ch. Laubry, G. Guillain, L. Bazy, F. de Gaudart d'Allaines; Ed. Sergent, G. Ramon, L. Hackspill, P. Bouin, A. Portevin, P. Chevenard, J. Tréfouël, A. Lacassagne, É. Guyénot, R. Perrin, A. Vandel, G. Delépine, L. Moret.

Le prix est décerné à M. **Georges Champetier**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux sur les macromolécules. *Rapporteurs :* MM. R. Courrier, A. Portevin.

PRIX LALLEMAND (300.000[fr]). — Commissaires : MM. P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, G. Guillain, Ch. Champy, F. de Gaudart d'Allaines.

Le prix est décerné à MM. **Raymond Coirault**, professeur agrégé au Val-de-Grâce, **Alain Larcan** et **Pierre Davidou**, docteurs en médecine, pour leur ouvrage intitulé : *Le syndrome de Guillain-Barré et les polyradiculonévrites aiguës avec dissociation albumino-cytologique dans le liquide céphalo-rachidien. Rapporteur :* M. Ch. Laubry.

PRIX SERRES (270.000[fr]). — Commissaires : MM. P. Portier, É. Roubaud, L. Fage, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, P.-P. Grassé, G. Guillain, L. Bazy, Ch. Champy.

Le prix est décerné à M. **Pierre Vintemberger**, professeur honoraire à la Faculté de médecine de Strasbourg, pour l'ensemble de ses travaux d'embryologie et en particulier ses recherches sur le déterminisme du plan de symétrie bilatérale. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX PETIT D'ORMOY (730.000[fr]). — Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, P. Chevenard, G. Ribaud.

Le prix est décerné à M. **Maurice Janet**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses travaux, notamment sur les bases algébriques qu'i la données à l'étude des systèmes généraux aux dérivées partielles, et son théorème d'inclusion euclidienne des espaces de Riemann. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

PRIX JÉRÔME PONTI (230.000[fr]). — Commissaires : MM. M. Delépine, Ch. Jacob, P. Lebeau, L. Fage, L. Binet, A. Portevin, R. Courrier, R. Heim.

Le prix est décerné à M[me] **Constantin Jérémine**, née **Elisabeth Tchernaieff**, collaboratrice du Laboratoire de minéralogie du Muséum national d'histoire naturelle, pour l'ensemble de ses travaux de minéralogie et de pétrographie. *Rapporteur :* M. P. Fallot.

PRIX JEAN-JACQUES BERGER (400.000[fr]). — Commissaires : MM. G. Bertrand, Ch. Maurain, L. de Broglie, A. Caquot, P. Montel, L. Fage, A. Portevin, A. Pérard, R. Courrier.

Le prix est décerné à M. **André Léveillé**, directeur du Palais de la découverte de l'Université de Paris, pour le rayonnement qu'il a donné à cet établissement. *Rapporteur :* M. G. Bertrand.

PRIX HENRY WILDE (330.000[fr]). — Commissaires : MM. G. Bertrand, M. Delépine, A. de Gramont, L. de Broglie, G. Fayet, É.-G. Barrillon, A. Portevin, R. Courrier, J. Cabannes.

Le prix est partagé entre :

M. **Robert Gadeau**, directeur technique de l'Aluminium français, pour ses travaux sur l'aluminium, notamment sur le raffinage électrolytique de ce métal. *Rapporteur :* M. A. Portevin.

M. **François Salmon-Legagneur**, professeur à la Faculté des sciences de Rennes, pour l'ensemble de ses travaux de chimie organique. *Rapporteur :* M. M. Delépine.

FONDATION HENRI BECQUEREL (235.000[fr]). — Commissaires : MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Un prix est décerné à M. **Guillaume Valette**, professeur à la Faculté de pharmacie de Paris, pour ses travaux de pharmacodynamie et plus particulièrement sur le mécanisme de l'action médicamenteuse. *Rapporteur :* M. R. Fabre.

PRIX ALBERT Ier DE MONACO (2.000.000fr). — Commissaires : MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier.

Le prix est décerné à M. **Jean Laval**, professeur au Collège de France, pour ses études sur la structure des cristaux et l'analyse de celle-ci à l'aide des Rayons X et des électrons. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

PRIX CHARLES-LOUIS DE SAULSES DE FREYCINET (600.000fr). — Mêmes Commissaires que pour la Fondation Henri Becquerel.

Le prix est partagé entre :

M. **Jean Barriol**, professeur à la Faculté des sciences de Nancy, pour ses ouvrages sur la *Mécanique quantique* et *Les moments dipolaires*. *Rapporteur :* M. J. Duclaux.

M. **Eugène Ehrhart**, professeur agrégé au Lycée Kléber, à Strasbourg, pour ses travaux de géométrie. *Rapporteur :* M. A. Denjoy.

M. **Bernard Guinot**, aide-astronome à l'Observatoire de Paris, pour ses travaux sur la mesure directe de la constante de l'aberration. *Rapporteur :* M. A. Danjon.

PRIX DU GÉNÉRAL MUTEAU (120.000fr). — Commissaires : MM. G. Bertrand, M. Delépine, Ch. Jacob, L. Fage, L. Binet, A. Portevin, R. Souèges, R. Courrier.

Le prix est décerné au Colonel **Marceau Crespin**, de la base aérienne de Sétif, pour son héroïsme et les services qu'il a rendus au sujet des hélicoptères sanitaires. *Rapporteur :* M. L. Binet.

PRIX LAURA MOUNIER DE SARIDAKIS (120.000fr). — Commissaires : MM. A. Portevin, L. de Broglie, R. Courrier; J. Cabannes, G. Ribaud; G. Bertrand, P. Lebeau; P. Portier, L. Binet.

Le prix est décerné à M. **Pierre Dejours**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux sur la chimie respiratoire. *Rapporteur :* M. L. Binet.

PRIX MARIE-GUIDO TRIOSSI (1.400.000fr). — Commissaires : MM. M. Delépine, Ch. Jacob, L. Fage, L. Binet, A. Portevin, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim.

Le prix est décerné à M. **Pierre Lépine** chef de service à l'Institut Pasteur, pour ses travaux sur le vaccin de la poliomyélite. *Rapporteur :* M. J. Tréfouël.

PRIX ERNEST DECHELLE (150.000fr). — Commissaires : MM. L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, A. Pérard, J. Cabannes, G. Ribaud.

Le prix est décerné à M. **Frantz Perrier**, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse, pour ses travaux d'optique électronique. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

PRIX DU DOCTEUR ET DE Mme HENRI LABBÉ. — Commissaires : MM. G. Bertrand, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, Ch. Champy, R. Fabre.

Deux prix de diététique, de 80.000fr, sont décernés :

à M. **Yves Raoul**, professeur à la Faculté de pharmacie de Paris, pour ses travaux sur la nutrition et le métabolisme calcique. *Rapporteur :* M. R. Fabre ;

à M. **Alexandre Tsalpatouros**, ingénieur des arts et manufactures, pour ses travaux sur la conservation et la maturation des bananes en vue de leur utilisation alimentaire. *Rapporteur :* M. R. Heim.

Deux prix d'enseignement ménager, de 80.000fr, sont décernés :

à Mlle **Geneviève Mathiot**, inspectrice générale de l'Enseignement ménager de la Seine, pour l'ensemble de ses publications sur la cuisine, l'économie domestique et l'hygiène alimentaire. *Rapporteur :* M. R. Fabre ;

à Mlle **Julienne Payen**, professeur au Centre de préparation du Certificat d'aptitude à l'enseignement ménager et à l'économie domestique, qui, tout au long de sa carrière, a contribué à l'amélioration des programmes d'enseignement ménager en France. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

Un prix de chimie biologique, de 80.000fr, est décerné à M. **Georges Wellers**, maître de recherches

au Centre national de la recherche scientifique, pour ses études expérimentales sur le rôle du soufre dans l'alimentation. *Rapporteur :* M. L. BINET.

PRIX LOUIS BONNEAU (250.000fr). — Commissaires : MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, G. Bertrand.

Le prix est décerné à MM. **Jean Mathieu** et **André Allais**, ingénieurs-docteurs, pour l'ouvrage intitulé : *Les Cahiers de synthèse organique. Rapporteur :* M. CH. DUFRAISSE.

PRIX DE L'INSTITUT DÉCERNÉS SUR LA PROPOSITION DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PRIX D'AUMALE (80.000fr). — Commissaires : MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Le prix est décerné au R. P. **Charles Racine**, professeur à l'Université de Madras, pour ses travaux sur les équations aux dérivées partielles et la théorie du potentiel. *Rapporteurs :* MM. P. MONTEL, J. LERAY.

PRIX DE Mme CLAUDE BERTHAULT (160.000fr). — Mêmes Commissaires que ci-dessus.

Le prix est décerné à feu **André Prudhomme**, ingénieur de la Météorologie nationale, disparu dans l'Antarctique, pour ses études de la météorologie du continent antarctique. *Rapporteur :* M. A. DANJON.

FONDATION JAFFÉ. — Commissaires : MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier.

Un prix de 2.000.000fr est décerné à M. **René Wurmser**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses travaux de physico-chimie biologique. *Rapporteur :* M. A. LACASSAGNE.

Un prix de 1.000.000fr est décerné à M. **Lucien Mallet**, médecin électro-radiologiste des Hôpitaux, pour sa découverte du phénomène de luminescence des milieux transparents aqueux ou organiques soumis à un rayonnement γ. *Rapporteur :* M. F. PERRIN.

FONDS GÉNÉRAUX DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES.

FONDATION LOUTREUIL. — Conseillers : MM. A. Portevin, L. de Broglie, R. Courrier, P. Montel, G. Bertrand, M. de Broglie.

Les subventions suivantes sont accordées :

— 500.000fr à M. **Jacques Benoît**, professeur au Collège de France, pour ses expériences de modification des races de Canards par l'injection d'acide désoxyribonucléique;

— 400.000fr à M. **Marian Jutisz**, sous-directeur de laboratoire au Collège de France, pour ses recherches sur l'isolement et la nature chimique des hormones antéhypophysaires;

— 1.000.000fr à l'**Observatoire d'Abbadia**, pour l'amélioration de son matériel;

— 250.000fr à la **Société des Océanistes**, pour la publication d'un numéro spécial du *Journal de la Société des Océanistes* consacré à la Polynésie;

— 150.000fr au **Comité national d'histoire et philosophie des sciences**, pour contribuer à l'établissement d'un inventaire des appareils d'intérêt historique ayant appartenu à des savants français;

— 100.000fr à l'**École polytechnique**, pour sa Bibliothèque;

— 300.000fr au **Muséum national d'histoire naturelle**, pour sa Bibliothèque;

— 250.000fr à l'**Observatoire de Nice**, pour sa Bibliothèque;

— 40.000^{fr} à la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale**, pour sa Bibliothèque. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

FONDS DES LABORATOIRES. — Commissaires : MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Deux prix de 200.000^{fr} sont décernés :

à feu **Jean Jaffray**, professeur à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand, pour ses recherches sur les transformations d'ordre supérieur en physique, et leurs techniques d'étude. *Rapporteur :* M. G. Ribaud.

à M. **Maurice Pardé**, professeur à la Faculté des sciences de Grenoble, pour les services rendus à l'hydrotechnique française. *Rapporteur :* M. É.-G. Barrillon.

Six prix de 150.000^{fr} sont décernés :

à M. **Audouin Dollfus**, astronome-adjoint à l'Observatoire de Meudon, qui a procédé, avec audace et courage, dans la stratosphère, à de nombreuses observations sur les atmosphères des planètes et la visibilité dans cette région de l'espace. *Rapporteur :* M. É.-G. Barrillon ;

à M. **Jean de Heinzelin**, sous-directeur de laboratoire à l'Institut royal des sciences naturelles de Belgique, à Bruxelles, pour ses découvertes fixant le niveau et la succession des civilisations préhistoriques en Afrique centrale. *Rapporteur :* M. P. Pruvost ;

à M. **Philippe Magne**, professeur à l'Institut supérieur d'électronique de Paris, pour ses travaux sur le guidage des engins spéciaux. *Rapporteur :* M. C. Gutton ;

à M. **Numa Manson**, professeur à la Faculté des sciences de Poitiers, pour ses travaux sur les ondes de choc pures et les ondes de choc-combustion et sur l'étude thermodynamique des propriétés des produits de la détonation. *Rapporteur :* M. G. Ribaud ;

à M. **Paul Poincelot**, ingénieur en chef des Télécommunications, pour ses travaux de physique mathématique. *Rapporteur :* M. H. Villat ;

à M. **Jean Rodier**, ingénieur à l'Électricité de France et à l'Office de la recherche scientifique et technique d'Outre-Mer, pour ses études hydro-météorologiques et hydrologiques. *Rapporteur :* M. L. Escande.

Un prix de 100.000^{fr} est décerné à M. **Jacques Vulmière**, chef du service de métrologie optique à l'Institut d'optique, pour ses études sur les maquettoscopes, endoscopes, guides de lumière, et sur l'augmentation de luminance des lampes à incandescence et des lampes à décharge dans les gaz. *Rapporteur :* M. A. de Gramont.

Deux subventions, de 150.000^{fr} sont attribuées :

à M. **Jean Cochin**, ingénieur-électricien, pour ses traductions d'ouvrages russes sur l'hydrographie. *Rapporteur :* M. D. Cot.

à M. **Paul Couteau**, astronome-adjoint à l'Observatoire de Nice, pour ses recherches sur les étoiles « Naines-Blanches ». *Rapporteur ;* M. G. Fayet

FONDS PAUL DOISTAU-ÉMILE BLUTET. — Commissaires : MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Un prix de 500.000^{fr} est décerné à M. **Georges Choubert**, ingénieur-géologue, pour la carte géologique du Maroc, au 1/500 000e. *Rapporteurs :* MM. R. Courrier, P. Fallot.

Un prix de 200.000^{fr} est décerné à M. **Louis Jauneau**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur les antiprotons. *Rapporteur :* M. L. Leprince-Ringuet.

PRIX DES GRANDES ÉCOLES ET UNIVERSITÉS. BOURSES D'ÉTUDES ET DE VOYAGES.

PRIX LAPLACE. — La médaille est décernée à M. **Richard Armand**, né à Orange (Vaucluse), le 23 janvier 1938, sorti premier de l'École polytechnique.

FONDATION L.-E. RIVOT. — Les quatre élèves dont les noms suivent, sortis en 1959, avec le nº 1 ou 2 de l'École polytechnique, et entrés dans les Corps des mines et des ponts et chaussées, reçoivent :

— M. **Richard Armand**, entré premier à l'École des mines, 80.000fr ;

— M. **Jacques Peter**, entré second à l'École des mines, 40.000fr;

— M. **Jacques Rousset**, entré premier à l'École des ponts et chaussées, 80.000fr ;

— M. **Sébastien de Bouard**, entré second à l'École des ponts et chaussées, 40.000fr.

FONDATION GIRBAL-BARAL (120.000fr). — Une allocation est accordée à Mlle **Anne-Marie Quetin**, élève à la Faculté de médecine de Paris, pour ses recherches sur les antinervins.

FONDATION RICHARD (80.000fr). — Commissaires : MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Cette bourse est attribuée à M. **Jean Brouardel**, chargé de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses études, au Musée océanographique de Monaco, des variations saisonnières de la productivité en matière organique de l'eau de mer dans la Méditerranée en utilisant le C_{14} comme traceur. *Rapporteur :* M. M. Fontaine.

FONDS DES BOURSES. — Sur ce fonds, constitué par la réunion des ressources destinées à distribuer des bourses, il a été attribué, en 1959, une somme de 680.000fr.

FONDS D'ASSISTANCE. — Sur ce fonds, constitué par la réunion des ressources destinées à aider les savants ou leurs familles, il a été distribué, en 1959, une somme de 3.040.000fr.

LECTURE.

M. Louis de Broglie, Secrétaire perpétuel, lit une *Notice sur la vie et l'œuvre de Frédéric Joliot, Membre de la Section de physique*. Cette Notice sera imprimée dans le recueil des *Notices et Discours*, t. IV.

L. B. R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 DÉCEMBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

M. le **PRÉSIDENT** signale que l'Académie ayant décidé de ne plus se réunir entre la fête de Noël et le premier jour de l'an, tiendra sa prochaine séance hebdomadaire le lundi 4 janvier 1960.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Berlin-Steglitz, le 6 décembre 1959, de M. **ERHARD SCHMIDT**, Correspondant pour la Section de Géométrie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage est déposée en la présente séance par M. **GASTON JULIA**.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES.

Notice nécrologique sur Erhard Schmidt, Correspondant de l'Académie, par M. **Gaston Julia.**

L'Académie vient d'être informée de la mort survenue à Berlin, le 6 décembre, de M. **Erhard Schmidt.**

Né le 13 janvier 1876 à Dorpat, où son père était professeur de physiologie à l'Université, Erhard Schmidt a fait ses études aux Lycées de Dorpat et Riga, puis aux Universités de Dorpat, Berlin et Göttingen. Successivement Maître de conférences à Bonn, puis professeur ordinaire aux Universités de Zurich, d'Erlangen et de Breslau, il se fixe à l'Université de Berlin en 1917 et devient Membre de l'Académie des Sciences de cette ville. Il a été recteur de l'Université en 1929 et 1930. Il était professeur émérite depuis 1950.

L'œuvre d'Erhard Schmidt presque tout entière appartient aujourd'hui au patrimoine commun des mathématiciens.

A l'école d'Hilbert, il s'intéresse d'abord aux équations intégrales linéaires, pour lesquelles il fournit des méthodes de résolution, en même temps qu'il améliore considérablement la méthode des développements en série de fonctions orthogonales, pour fournir des solutions de l'équation ou un développement du noyau à l'aide des solutions propres correspondant aux valeurs propres de l'équation. Ces méthodes ont donné lieu à une magnifique floraison de travaux de toute sorte; elles sont, aujourd'hui encore, universellement enseignées et probablement celles qui se prêtent le mieux au calcul numérique des solutions.

Erhard Schmidt aborde ensuite l'étude des équations intégrales non linéaires, met en évidence le rôle de certaines valeurs critiques du paramètre, généralisant en quelque manière le rôle bien connu des points critiques dans la théorie des fonctions algébriques. Sur ce point aussi, Erhard Schmidt a eu des successeurs.

L'ensemble de ces travaux avait admirablement préparé l'esprit pénétrant de Schmidt à une interprétation géométrique, qu'il a présentée sous l'aspect vectoriel de la belle théorie qu'on appelle aujourd'hui l'espace de Hilbert, qui a suscité des travaux ultérieurs en nombre incalculable, et qui a donné lieu à de vastes généralisations. C'est dans un court Mémoire du *Circolo di Palermo*, d'une élégance achevée, qu'il a exposé cette construction géométrique et qu'il l'a appliquée à la résolution des systèmes d'une infinité d'équations linéaires à une infinité d'inconnues, dont les coefficients satisfont à des conditions aujourd'hui classiques de convergence. Notons ici que c'est l'influence combinée de Hilbert, de Schmidt et de Lebesgue, qui devait conduire F. Riesz à ses beaux travaux ultérieurs

sur l'espace de Hilbert, sur le problème des moments et sur la résolution des systèmes infinis. Quant à la condition nécessaire et suffisante de résolution, qu'Erhard Schmidt avait donnée dans son Mémoire, elle a été transformée de mille manières sans être beaucoup améliorée, et elle fournit encore un critère extrêmement maniable de résolution.

Au cours de cet ensemble de travaux, dans l'élaboration d'une technique de calculs aussi simple que possible, E. Schmidt a imaginé la méthode d'orthonormalisation des suites de vecteurs ou de fonctions qui porte son nom et qui est aujourd'hui d'application courante partout.

E. Schmidt a porté en bien d'autres domaines un regard pénétrant et fourni des méthodes originales puissantes et simples à la fois.

C'est ainsi qu'il a remplacé les calculs savants des géomètres sur les discontinuités des potentiels ou de leurs dérivées par l'introduction d'un théorème d'existence sur les solutions des équations aux dérivées partielles, qui fixe dans un élément spécial la discontinuité du potentiel et de toutes ses dérivées à la fois. La nouvelle méthode a été adoptée par Camille Jordan pour son célèbre cours d'Analyse.

Schmidt a également enrichi la théorie des majorantes de la théorie des fonctions de variables complexes en lui donnant des contributions simples, maniables et profondes.

Depuis une quinzaine d'années, Erhard Schmidt a beaucoup creusé le problème global des isopérimètres, dans les espaces, euclidiens ou non euclidiens (à courbure constante), à un nombre quelconque de dimensions. Il l'a aussi généralisé très habilement et il a fourni à ce problème généralisé toute une série de méthodes et contributions remarquables par la technique et les résultats, réussissant ainsi à établir par une même méthode, pour les espaces euclidiens, hyperboliques ou sphériques, la célèbre propriété isopérimétrique que possède la sphère dans l'espace euclidien à trois dimensions, et des inégalités isopérimétriques plus précises et plus générales. C'est là un très bel ensemble de recherches, très cohérent, aussi difficile et pénétrant qu'élégant, aboutissant à des résultats fort simples et cachés.

L'ensemble de cette œuvre, qui porte témoignage d'une imagination, d'une originalité, d'une pénétration, d'une fécondité dont tous les mathématiciens ont apprécié la valeur exceptionnelle, avait décidé l'Académie à l'élire Correspondant pour la Section de Géométrie, le 12 mars 1956. Notre Compagnie éprouve vivement la perte qu'elle fait aujourd'hui.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 22 décembre 1958 et enregistré sous le nº 13.920, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la section de géologie.

M. **Jean Timmermans** adresse des condoléances à l'occasion de la mort de M. **Paul Lebeau.**

Mmes Vves **Jean Jaffray**, **André Prudhomme** adressent des remercîments pour les distinctions accordées à leurs Maris.

Mme **Élisabeth Jérémine**, Mlles **Dorothée Le Maître**, **Geneviève Mathiot**, **Julienne Payen**, Mme **Émile Thellier**, MM. **André Allais**, **Jean Barriol**, **Louis Beaujard**, **Louis Béchereau**, **Maurice Bernard**, **Marcel Bessis**, **Marcel Bismut**, **André Blanc-Lapierre**, **Jacques Boidin**, **Georges-Albert Boutry**, **Jean Brossel**, **Henri Cartan**, **Georges Champetier**, **Georges Choubert**, **Raymond Coirault**, **Pierre-Louis Contensou**, **Marceau Crespin**, **Pierre Dejours**, **Audouin Dollfus**, **Eugène Ehrhart**, **Louis Ferrand**, **Robert Gadeau**, **Henri Gastaud**, **Pierre Grison**, **Claude Guillemin**, **Bernard Guinot**, **Jean-Pierre Guiraud**, **Jean de Heinzelin**, **Roger Huron**, **François Jacob**, **Maurice Janet**, **Louis Jauneau**, **Antoine Jullien**, **Alain Larcan**, **Jean Laval**, **Pierre Lépine**, **Jean-François Leroy**, **André Léveillé**, **Philippe Magne**, **Lucien Mallet**, **Numa Manson**, **Jean Mathieu**, **Jean Messines**, **André Michel**, **Henri Milhiet**, **Pierre Montagne**, **Fernand Nahon**, **Guy Pannetier**, **Maurice Pardé**, **Christian Pauc**, **Frantz Perrier**, **Paul Poincelot**, **Charles Prévost**, le R. P. **Charles Racine**, **Yves Raoul**, **Émile Rinck**, **Jean Rodier**, **François Salmon-Legagneur**, **Émile Thellier**, **Grégoire Trégouboff**, **Guillaume Valette**, **Henri Velu**, **André Voisin**, **Jacques Vulmière**, **Élie Wollman**, **René Wurmser** adressent des remercîments pour les distinctions accordées à leurs travaux.

Mme Veuve **Henri Lenormant**, Mlle **Anne-Marie Quetin**, MM. **Richard Armand**, **Jacques Benoit**, le Secrétaire du **Comité national d'histoire et philosophie des sciences**, **Paul Couteau**, le Général Commandant l'**École polytechnique**, **Jacques Rousset**, le Président de la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale**, le Secrétaire général de la **Société des Océanistes**

adressent des remercîments pour les subventions ou allocations qui leur ont été accordées pour leurs recherches ou leurs Bibliothèques.

M. Lucien Plantefol fait hommage d'un *Extrait des Mémoires publiés par la Société botanique de France* intitulé : *Louis Blaringhem* (1878-1958).

L'ouvrage suivant est présenté par M. **Jacques Duclaux** :

Monographies de Chimie organique. II. *Chromatographie en chimie organique et biologique*, publié sous la direction de Edgar Lederer.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Clément Duval, Raymonde Duval et Roger Dolique. *Dictionnaire de la Chimie et de ses applications*. 2e édition.

2° *Chimie propédeutique à l'usage des candidats aux certificats propédeutiques des Facultés des sciences, des élèves des classes de mathématiques supérieures et spéciales et des candidats aux grandes écoles scientifiques*, par René Lombard.

3° Jean-Claude Pecker et Evry Schatzman. *Astrophysique générale*

4° André Birre. *Un grand problème humain : L'Humus.*

5° Jacques Pomey. *La mesure des contraintes résiduelles.*

6° Jacques Pomey, A. Royez et Louis Abel. *Endurance sur maquettes à échelle réduite.*

7° Jacques Pomey, A. Royez et J.-P. Georges. *La dureté à chaud. Amélioration de l'endurance de pièces par durcissement et précontrainte des raccordements.*

8° A. Royez et Jacques Pomey. *Protection contre la fatigue corrosion.*

9° Laboratoire Arago. *Faune terrestre et d'eau douce des Pyrénées-Orientales*. Fascicule 4. *Odonates*, par Pierre Aguesse.

10° *Fundamental and Applied Aspects of Mathematics*, edited by Y. Asami and Kinjiro Kunugi.

11° *Physikertagung Essen*, Hauptvorträge des Jahrestagung 1958, des Verbandes deutscher physikalischer Gesellschaften, herausgegeben von E. Brüche und H. Spengler.

12° Atti della Societa Lombarda di scienze medico-biologiche. Supplemento. *Simposio sulla tripsina e chimotripsina.*

13° Coleccion Los Zambrana (La Havane). *Ramon Zambrana y Valdes : el precursor*, por Israel Castellanos. Con un prologo de Manuel P. de Petinto y Bertomeu.

14° Krzysztof Wolski. *Société des sciences et des lettres de Przemysl.* 1909-1959 (en langues polonaise, française et russe).

15° Institut d'Estudis Catalans. Oriol de Bolòs. *El paisatge vegetal de dues comarques naturals : la Selva i la plana de Vic.* (Premi Josep Massot i Palmés, 1957.)

16° G. E. Villar. *Ubicacion de las series de transicion en el cuadro periodico. La Constitucion de la serie de los lantanidos y la ley de formacion de las configuraciones electronicas de dichos elementos. La constitucion de la serie de los actinidos y la ley de formacion de las configuraciones electronicas de dichos elementos.*

17° Académie des sciences de l'Esthonie. Institut d'économie rurale. A. Ratt. *Linatootmise majanduslik efektiivsus Eesti NSV-s* (*Réalisation économique de la culture du lin en Esthonie*).

18° id. Société des naturalistes. *Loodus ja matemaatika. Täppisteaduste sektsiooni toimetised* (*Nature and mathematics. Proceedings of the section of exact sciences*). I.

19° id. Institut de zoologie et de botanique. *Entomoloogiline kogumik* (*Recueil d'entomologie*). I.

20° id. *Botanical research in the Estonian S. S. R.*

21° *Astronomical Contributions of Boston University.* Series I, n° 1; Series II, n°s 1, 2, 3.

DÉLÉGATIONS.

MM. **Émile-Georges Barrillon** et **Albert Portevin** sont désignés pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Londres, du 18 au 26 juillet 1960, à l'occasion du trois-centième anniversaire de la fondation de la **Royal Society**.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la constitution moléculaire des variétés de diphosphate acide de sodium* $P_2O_7H_2Na_2$. Note de MM. **Jean Lecomte**, **André Boullé**, Mlles **Claudine Morin** et **Josette Morandat**.

Étude, par spectroscopie infrarouge, des variétés α et β de diphosphate $P_2O_7H_2Na_2$ mises en évidence antérieurement; éventualité de cas d'isomérie permettant l'interprétation des spectres des deux formes.

1. L'emploi conjugué de diverses techniques spectrographiques a permis, depuis une dizaine d'années, un développement considérable de nos connaissances des différentes familles de polyphosphates. La structure cristalline, déduite des diagrammes X, correspond à un enchaînement de tétraèdres PO_4 ayant un sommet oxygène commun. Plus récemment, la structure moléculaire a été étudiée, dans certains cas particuliers à l'aide des spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman. La spectroscopie infrarouge, déjà utilisée pour notre étude des trimétaphosphates (1), nous a permis, pour le diphosphate $P_2O_7H_2Na_2$, de différencier les formes α et β, décrites dans une Note précédente (2), et d'envisager certaines configurations moléculaires.

La structure moléculaire des diphosphates a été examinée par différents auteurs au cours de recherches d'ensemble sur les polyphosphates [(3) à (7)].

2. Rappelons l'origine des deux variétés cristallines de $P_2O_7H_2Na_2$:

— l'une α, connue antérieurement, résulte du chauffage de PO_4H_2Na dans l'air à 220° ou de la neutralisation de solutions diluées de $P_2O_7H_4$, préparées par action de ClH sur $P_2O_7Ag_4$;

— l'autre, nouvelle β, possède différentes provenances :

1° évolution thermique du triphosphate $P_3O_{10}H_2Na_3$ hydraté (préparé par une méthode particulière), maintenu à 150° sous vide;

2° neutralisation de $P_2O_7H_4$, résultant du chauffage de PO_4H_3 sous vide;

3° décomposition à 150°, sous vide, de polyphosphates de la série $P_nO_{3n+1}Na_nH_2$, mH_2O, obtenus par neutralisation partielle d'acides polyphosphoriques, résultant eux-mêmes du chauffage sous vide de PO_4H_3, à des températures comprises entre 200 et 300°; cette évolution thermique, donnant naissance à un diphosphate, est à rapprocher des résultats obtenus par Bues et Gehrke (3), qui envisagent, pour les polyphosphates anhydres de la même série, une périodicité correspondant à deux tétraèdres PO_4.

3. Nous avons poursuivi l'étude des variétés α et β de $P_2O_7H_2Na_2$.

Les diagrammes X montrent que le diphosphate β est mal cristallisé, seules apparaissent quelques raies larges et floues, bien que l'examen au microscope ne révèle pas la présence de phase amorphe. Par chauffage, la décomposition de la variété β commence quelques degrés avant celle de la variété α, au voisinage de 240°.

L'hydrate $P_2O_7H_2Na_2.6H_2O$ (caractérisé par son diagramme X) peut être obtenu à partir des solutions de l'une ou l'autre forme; mais par déshydratation, sous vide, à froid puis à l'étuve à 105°, il redonne la variété dissoute initialement.

La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ a néanmoins été réalisée au cours de chauffages sous pression d'azote à l'autoclave; à partir d'un échantillon de diphosphate β (pur d'après les chromatogrammes), la transformation est effective, après quelques heures à 220° sous 1,7 kg seulement; elle n'a pas lieu par maintien à 185° sous 15 kg.

Les variétés α et β ont pu également être différenciées grâce à la spectroscopie infrarouge. Dans leur important travail sur les polyphosphates, Bues et Gehrke ([4]) interprètent les spectres infrarouges et Raman du diphosphate neutre $P_2O_7Na_4$, en admettant pour ce corps la symétrie C_{2v}, les éléments constitutifs de la molécule étant : les deux groupements — PO_3^{2-} (qui portent les atomes d'hydrogène et de métal) et le groupement P—O—P, pour lesquels les forces de liaison entre les atomes de phosphore et d'oxygène doivent vraisemblablement être différentes : les vibrations correspondant à chaque type de groupement seront ainsi nettement séparées, conformément aux nombreux résultats obtenus par l'un de nous et d'autres auteurs pour diverses molécules. Nous pensons qu'il n'y a pas lieu, comme l'ont proposé certains auteurs, d'envisager, dans le cas des phosphates minéraux, les groupements P=O, P—O, P^+—O^-, qu'on doit, au contraire, prendre en considération avec des dérivés organiques. Dans ces conditions, nous dénombrons, en accord avec Bues et Gehrke, les 21 vibrations possibles pour l'ion $P_2O_7^{4-}$, réparties dans les différentes classes de symétrie pour la configuration C_{2v}, en considérant : les trois vibrations du groupement angulaire P—O—P, les six vibrations de chaque groupement PO_3^{2-} (devenues distinctes par suite de la disparition de l'axe ternaire) qui, couplées une fois en phase et une fois en opposition de phase, produiront 12 vibrations distinctes; enfin les trois rotations de chaque groupement PO_3^{2-} qui, couplées de la même manière, fourniront six vibrations distinctes. Par suite de l'inactivité des quatre oscillations appartenant à la classe A_2, on pourra s'attendre, au plus, à 17 bandes fondamentales distinctes, mais les vibrations provenant des rotations donneront des bandes trop faibles pour se laisser observer ou situées en dehors de notre domaine.

La méthode peut être étendue au diphosphate acide $P_2O_7H_2Na_2$, à condition de remplacer, dans l'ensemble des deux groupements PO_3^{2-}, deux atomes d'oxygène de chacun des éléments —PO_3^{2-} par deux grou-

pements oxhydriles, supposés ponctuels, quitte ultérieurement à tenir compte des vibrations de l'oxhydrile (*voir* § 5) et des modifications de la symétrie moléculaire qui résultent de ses substitutions.

4. Dans les spectres des variétés α et β de $P_2O_7H_2Na_2$, réalisés avec un appareil Perkin-Elmer (prismes de ClNa et BrCs) nous identifions :

1° *pour le groupement* P—O—P deux vibrations de valence :

antisymétrique, bande forte à 890 cm^{-1};

symétrique, bande plus faible à 730 cm^{-1} pour la variété α; mais, pour la variété β, cette bande reste plus faible, cependant qu'une autre forte apparaît à 712 cm^{-1}.

Pour cet ensemble triatomique angulaire, une troisième vibration est prévisible, vibration de déformation, qui se situe en dehors de notre domaine, et qui a été décelée, par effet Raman, à 350 cm^{-1};

2° *pour le groupement* PO_3^{2-}. — *a.* cinq vibrations de valence (la sixième vibration prévue, de la classe A_2, restant inactive) :

antisymétriques, suite de bandes à 1178-1187, 1158, 1098 cm^{-1};

symétriques, deux bandes; mais, le couplage étant faible, on n'observe qu'une seule bande à 960 cm^{-1} pour la variété α; la bande supplémentaire de la variété β à 1003 cm^{-1} sera interprétée plus loin;

b. cinq vibrations de déformation (une sixième étant inactive en absorption) visibles pour la variété α :

antisymétriques, suite de bandes à 586, 544, 519 cm^{-1};

symétriques, deux bandes à 462 et 416 cm^{-1}.

La complexité est plus grande dans ce domaine 400-600 cm^{-1} pour la variété β;

3° *des harmoniques* probablement de vibrations du domaine vers 500 cm^{-1} : bandes faibles vers 1050 cm^{-1}, nettes surtout dans le spectre de la variété α; la variété β conduisant parfois à une faible absorption vers 1075 cm^{-1};

4° *pour les oxhydriles* OH, des vibrations de déformation : deux bandes à 1390 et 1335 cm^{-1} pour la variété α, une bande seulement à 1335 cm^{-1} pour la variété β. C'est l'inverse de ce que nous avons noté pour les vibrations du squelette, les doublements apparaissent alors dans le spectre de β. Le doublement précédent peut résulter d'un couplage entre les vibrations des deux groupements OH de la variété α.

La deutération des deux formes de diphosphate confirme la mise en évidence des vibrations propres de OH, et leur distinction du reste des vibrations de la molécule. On sait que le remplacement de OH par OD entraîne un déplacement, pour les fréquences de vibration correspondantes, dans le rapport 1,35 à 1,40, en l'absence de couplages avec les autres vibrations moléculaires, et moindre dans le cas contraire.

Le spectre du produit α deutéré présente deux bandes à 1102 et 1027 cm^{-1}, soit des déplacements dans les rapports 1,26 et 1,30, par rapport aux bandes du produit α normal, qui n'apparaissent pas, preuve de la disparition des atomes d'hydrogène des groupements oxhydriles.

Le spectre du produit β montre également les bandes du groupement OD vers 1109 et 1037 cm^{-1} (rapport 1,28), mais aussi des bandes nouvelles : en particulier la fréquence 1303 cm^{-1} pourrait s'interpréter, en supposant que la deutération n'a porté que sur un oxhydrile, par un couplage entre la vibration de déformation du groupement deutéré et celle du groupement oxhydrile non deutéré.

En résumé, le spectre de la variété β contient sensiblement toutes les bandes observées pour la variété α, plus de nouvelles bandes :

dans la région 400-600 cm^{-1} (vibrations de déformation de PO_3^{2-}) :

à 712 cm^{-1} (vibration de valence symétrique de P—O—P);

à 1003 cm^{-1} (vibration de valence symétrique de PO_3^{2-});

mais il n'apparaît qu'une bande à 1335 cm^{-1}, au lieu de deux, pour la variété α (dans la région des vibrations de déformation des oxhydriles). *De ces résultats, nous pouvons conclure que les structures moléculaires des variétés α et β de diphosphate* $P_2O_7H_2Na_2$ *ne sont pas identiques.* D'une manière plus précise, dans la région spectrale étudiée, on observe, pour la variété α, le nombre de bandes prévues, au dédoublement près de la vibration symétrique de valence de PO_3^{2-}; *la variété β, ayant un spectre plus complexe, doit être considérée comme un mélange.*

5. Quels types d'isomérie peuvent être envisagés pour expliquer les observations précédentes ?

1° On peut concevoir que, dans l'une des formes, les deux oxhydriles sont fixés sur le même atome de phosphore et que, dans l'autre, il y a un oxhydrile fixé sur chaque atome de phosphore.

Dans cette éventualité une modification du nombre de bandes d'absorption paraît peu probable, par contre, il faut s'attendre à une variation dans les fréquences de vibration; ainsi s'expliqueraient :

a. le doublement de la vibration de déformation de OH (bandes à 1390 et 1335 cm^{-1}) dans le cas de la variété α; il s'interpréterait par un couplage entre les vibrations des deux oxhydriles qui sera d'autant plus facile que les deux groupements OH seront plus voisins, donc fixés au même atome de phosphore; cette disposition caractériserait alors la variété α;

b. l'apparition, dans la région des vibrations de valence symétriques de PO_3^{2-}, d'une bande supplémentaire pour la variété β, correspondant à une fréquence (1003 cm^{-1}), supérieure à celle (960 cm^{-1}) de la bande unique pour la variété α. Ce fait tendrait à faire croire que, pour la variété β, la masse des vibrateurs est plus faible, avec une répartition des groupements OH plus symétrique que pour la variété α.

Par contre, la simple considération, pour la variété β, des masses des deux groupements PO_2 (OH) [relativement à celles de PO_3^{2-} et PO $(OH)_2$ de la variété α] n'explique pas, à première vue, dans la région des vibrations de valence symétriques de P—O—P, l'apparition d'une bande supplémentaire à une fréquence (712 cm^{-1}) inférieure à celle de la bande (à 730-735 cm^{-1}), commune aux deux variétés.

2° Indépendamment de l'isomérie précédente, on peut aussi supposer une isomérie de rotation telle que, si un groupement oxhydrile est fixé sur chaque atome de phosphore, deux dispositions sont possibles, faciles à représenter dans une projection sur un plan perpendiculaire à l'axe P—P (on passe de l'une à l'autre par une rotation de 60°). D'après l'étude des corps, pour lesquels ce type d'isomérie s'observe, si les deux variétés α et β existent, elles doivent appartenir toutes deux, soit à la configuration éclipsée, soit à la configuration en quinconce, souvent la plus stable (*fig.* 1).

Cette isomérie permettrait de prévoir la multiplication des bandes du groupement PO_3^{2-}; mais ne rendrait pas compte du doublement de la vibration symétrique de valence de P—O—P.

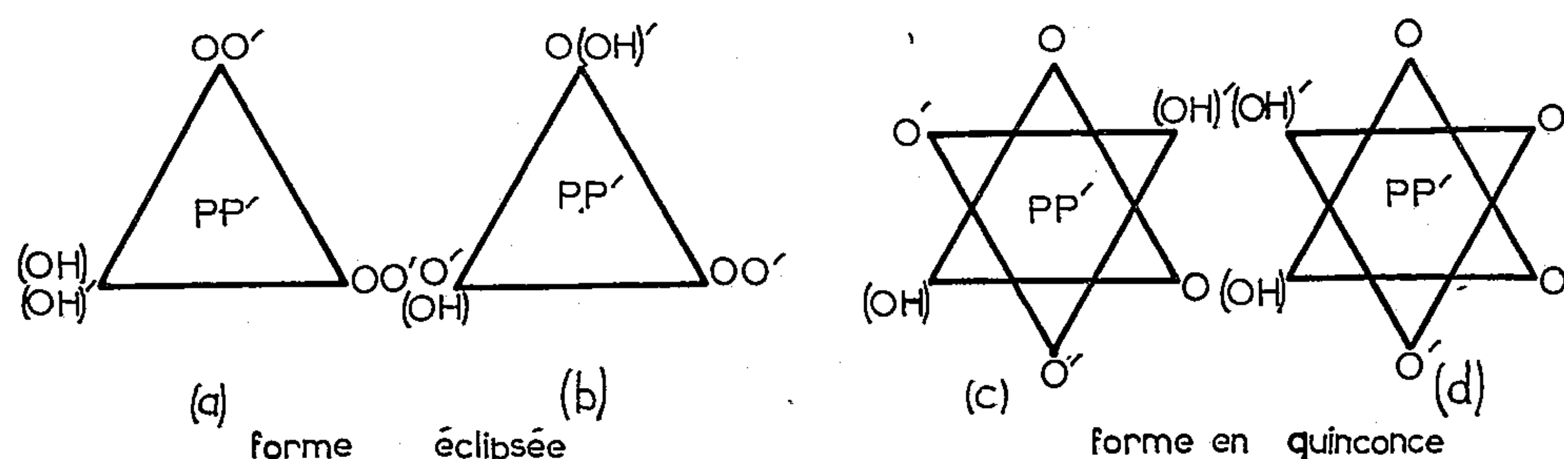


Fig. 1.

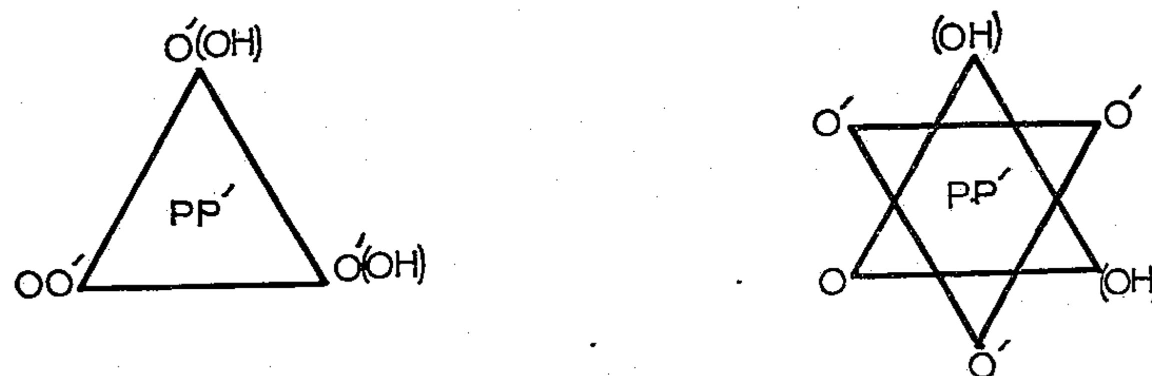


Fig. 2.

La forme éclipsée *a*. correspond à la symétrie C_{2v} que nous avons adoptée. Les formes *b*, *c*, *d* se rapportent à des symétries moindres, dans lesquelles toutes les vibrations, y compris celles qui proviennent de la classe A_2, deviennent actives en absorption. Mais la détection des bandes supplémentaires devant rester très difficile, en raison de leur faiblesse, on ne peut espérer obtenir une possibilité de discrimination entre ces différentes structures par la spectroscopie infrarouge.

Si les deux groupements oxhydriles sont fixés sur le même atome P (*fig.* 2), il n'y a plus de cas possible d'isomérie de rotation, quelle que soit la configuration envisagée et l'on perd encore la symétrie C_{2v}.

En conclusion, les résultats actuellement acquis ne permettent pas de préciser plus avant la structure moléculaire des variétés α et β de diphosphate; de nouvelles recherches, entreprises avec des moyens d'investi-

gation plus fins, permettront peut-être de faire un choix parmi les diverses hypothèses émises, qui ne sont d'ailleurs pas incompatibles entre elles.

(1) J. Lecomte, A. Boullé et M. Dominé-Berges, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 575; *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 15, 1948, p. 764-770.
(2) A. Boullé et C. Morin, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1928.
(3) H. A. Clark, *Astrophys. J.*, 35, 1912, p. 48-74.
(4) W. Bues et H. W. Gehrke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 288, 1956, p. 291-306; 288, 1956, p. 307-323.
(5) D. E. C. Corbridge et E. J. Lowe, *J. Chem. Soc. (London)*, 1954, p. 493-502.
(6) D. E. C. Corbridge, *J. Applied Chem.*, 6, 1956, p. 456-65.
(7) A. Mutschin et K. Maennchen, *Fresenius Zeitsch. für anal. Chem.*, 160, 1958, no 2, p. 81-98.

(Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne, Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition au mésodiphénylanthracène de* $N_2O_4 + O$ *par action des « vapeurs nitreuses ». Son mécanisme : rôle éventuel du radical peroxynitrosylique* $O{=}N{-}O{-}O^{\bullet}$, *considéré comme le terme intermédiaire de l'autoxydation de l'oxyde azotique*, NO. Note de

MM. **Charles Dufraisse** et **Jacques Perronnet**.

Formé en rendements élevés, plus de 85 %, le dérivé d'addition « suroxygéné » n'est donc pas un produit accessoire. Sa facile hydrolyse en diquinols lui fait attribuer la formule d'un diester, qui serait le dinitrite de l'hydroxyhydroperoxyde, résultant de la fixation primaire du radical peroxynitrosylique $ON{-}O{-}O^{\bullet}$, considéré comme le terme intermédiaire obligatoire de l'autoxydation de l'oxyde azotique, NO.

L'action du bioxyde d'azote, NO_2, sur les corps insaturés est connue de longue date [1]. Le cas spécial de l'anthracène a occupé Liebermann dès 1880 [2]. En 1902, Meisenheimer [3] a attribué au produit formé la structure du dinitro-9.10 dihydro-9.10 anthracène, I, en raison de sa transformation en nitro-9 anthracène, II, par perte des éléments de l'acide nitreux. Beaucoup plus tard, en 1925, de Barry Barnett [4], reprenant l'étude sur divers anthracènes mésosubstitués, obtenait des composés d'addition auxquels il assignait également la structure mésodinitrée.

Ayant eu à observer, fortuitement, la réaction des « vapeurs nitreuses » sur le dichlorodiphénylnaphtacène dia [5], nous nous sommes préoccupés d'en voir l'effet sur une molécule de contexture comparable, mais plus simple, d'où cette étude sur le diphényl-9.10 anthracène, III.

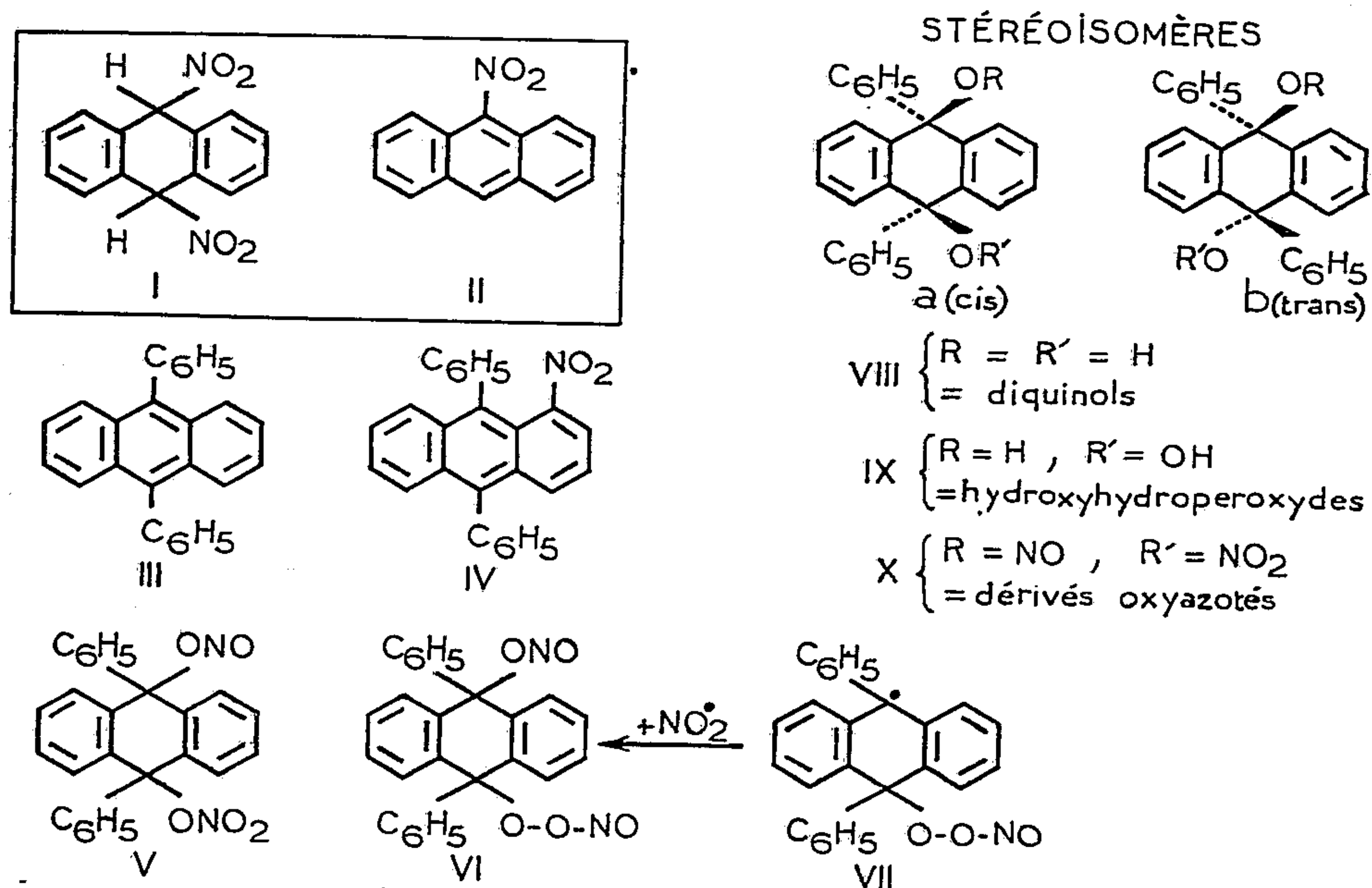
Les solutions de cet hydrocarbure fixent avidement les vapeurs nitreuses. En benzène à froid, l'opération fournit un composé incolore, peu stable, fondant instantanément (bloc Maquenne) à 180-181°, avec décomposition. Le taux de cette réaction dépasse largement 90 %, si l'on tient compte de l'hydrocarbure éventuellement récupéré, ainsi que des produits de transformation du nouveau composé, c'est-à-dire, comme on va le voir, les diquinols, VIII, et le nitro-1 diphénylanthracène, IV. De toute manière, le rendement pratique atteint sans peine 85 %, en cristaux lavés, exempts de résine et de corps jaune.

Ce composé présente trois particularités remarquables, qui concernent, respectivement, sa composition centésimale, son instabilité et son hydrolyse.

a. Composition centésimale. — A notre étonnement, l'analyse a fait apparaître la fixation d'un atome d'oxygène en plus de l'addition régulière de deux molécules de dioxyde. La formule est donc $C_{26}H_{18}N_2O_5$, et *non pas* $C_{26}H_{18}N_2O_4$, comme on s'y attendait (trouvé %, C 71,1; H 4,3; N 6,4; O 17,8 pour 71,22, 4,14, 6,39, 18,25, correspondant à $C_{26}H_{18}N_2O_5$, au lieu de 73,93, 4,29, 6,63, 15,15, pour $C_{26}H_{18}N_2O_4$). Ainsi tout se passe comme si le réactif fixé avait, non pas la composition N_2O_4 du dioxyde d'azote, mais celle, N_2O_5, de l'anhydride azotique.

Sans être un fait unique dans la longue histoire des réactions du dioxyde d'azote, cette addition supplémentaire d'oxygène a un caractère exceptionnel [*voir* à ce sujet Levy et Scaife (6) et aussi (1), (7), (8), (9), etc.]. En tout cas, elle ne s'était présentée antérieurement que comme phénomène accessoire, alors qu'elle est, ici, la réaction à peu près exclusive.

b. Instabilité. — Le composé est extrêmement sensible à toutes les actions physiques et chimiques. Non seulement il est modifié par l'air humide et par la chaleur, mais, déjà à la température ordinaire sous vide, il s'altère bientôt en émettant des vapeurs nitreuses. Les produits issus de la transformation spontanée feront l'objet d'une étude à part. Signalons tout de



suite, cependant, la production, entre autres, du nitro-1 diphényl-9.10 anthracène, IV, non décrit à ce jour, cristaux jaunes, apparaissant dans toutes les opérations effectuées sur le nouveau composé oxyazoté et même pendant sa conservation toute simple.

c. Hydrolyse et constitution. — L'hydrolyse est extraordinairement facile, au point même de compliquer beaucoup les opérations de purification du corps, puisque les solutions en solvants humides, ou bien laissées au contact de l'air humide, se chargent de diquinols, VIII, et les laissent même déposer quand la concentration est suffisante.

Les meilleurs résultats s'obtiennent par agitation à froid de la solution benzénique avec de la potasse aqueuse. On récolte, après chromatographie, 49 % de diquinol cis, VIII *a*, 23 % d'isomère trans, VIII *b*, et 18 % d'hydrocarbure nitré, IV, ce qui fait, au total, 90 % de corps cristallisés, bien définis. La sensibilité à l'hydrolyse et la production de diols, en large prépondérance, plus de 70 %, incite à supposer que le corps

est un diester d'acides très mobiles dans leurs esters, comme l'est l'acide nitreux. On pourrait alors envisager une formule de diester de diquinol, simultanément nitreux et nitrique, V. Toutefois, cette constitution ne rend pas suffisamment compte de l'extrême instabilité du corps, aussi a-t-on envisagé une formule peroxydique, VI, celle de l'ester dinitreux de l'hydroxy-9 hydroperoxy-10 diphényl-9.10 dihydro-9.10 anthracène, comprenant, avec la fonction nitrite, la fonction qu'on pourrait appeler « nitrosoperoxylate ».

Il n'y avait pas à espérer de décider du choix entre les deux formules par la recherche de l'acide nitrique dans la liqueur alcaline de la saponification parce que la structure nitrosoperoxylique envisagée, ON—O—OR, doit être considérée comme ne pouvant guère donner autre chose à l'hydrolyse que l'acide nitrique.

Pas mieux ne se présente pour le même objectif, en raison de l'extrême instabilité du corps, l'opération inverse, c'est-à-dire sa synthèse par estérification, soit des diquinols, VIII, soit de l'hydroxyhydroperoxyde, IX, composé connu également [Pinazzi ([10])]. Force sera donc de rechercher d'autres critères pour fixer la constitution.

d. Le nouveau produit est-il homogène ? — Une autre question en suspens est celle de l'homogénéité du produit oxyazoté : ne serait-il pas un mélange d'isomères ? Son instabilité ne permet pas de le soumettre aux techniques efficaces de séparation ou de contrôle de pureté (chromatographie, recristallisations réitérées, évaporation lente des solutions, etc.). D'autre part, les produits de l'hydrolyse ne peuvent donner que des renseignements incertains. Si l'on s'en tenait à la règle habituelle gouvernant la stéréochimie de la saponification des esters des alcools tertiaires, les deux diquinols stéréoisomères pourraient parfaitement provenir d'un ester initial unique : le carbocation, qui est l'intermédiaire obligatoire, pouvant donner indifféremment l'une ou l'autre des formes stéréoisomériques du carbinol final. Il en est ainsi, spécialement, dans le cas des esters du type triphénylméthylique auquel se rattachent les esters de nos diquinols [pour le cas spécial du nitrite de triphénylméthyle, *voir* Allen ([11])]. Toutefois, ces diols représentent un cas trop particulier pour qu'on ait le droit d'exclure pour eux, *a priori*, un comportement exceptionnel, surtout quand est en jeu un acide aussi mobile dans ses esters que l'acide nitreux. La production, par hydrolyse, des deux diquinols cis et trans ne donne donc rien à en inférer quant à l'existence dans le diester initial des deux stéréoisomères, ou bien d'un seul.

Une autre considération est plus probante. La fixation du dioxyde d'azote a lieu, sans aucun doute, avec le monomère NO_2. La réaction est donc obligatoirement du type radicalique ([8]), ([9]), ([12]), ([13]) et il serait anormal, hors de toute influence orientante, que les deux stéréoisomères ne se forment pas côte à côte, comme pour d'autres additions au diphénylanthracène, entre autres celle de deux hydroxyles qui fournit précisément les deux

diquinols [Ch. Dufraisse et J. Le Bras [14]]. Il est donc probable que notre produit est un mélange des deux esters stéréosisomériques cis et trans, X *a* et X *b*.

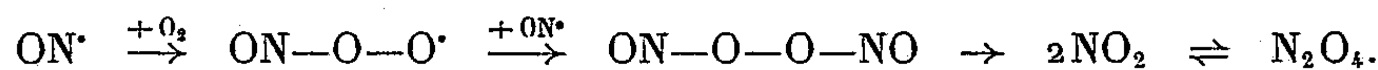
Un troisième isomère, d'une autre nature, pourrait être l'origine du corps jaune nitré, formé simultanément avec les quinols en proportions notables. Rien n'exclut, par exemple, la coexistence des formes isomériques $R—O—NO_2$ et $R—O—O—NO$, envisagées ci-dessus, V et VI, ou encore d'une forme nitrée $R—NO_2$, remplaçant partiellement la forme ester nitreux $R—O—NO$. Néanmoins cette conclusion ne s'impose pas, les esters générateurs des diquinols pouvant aussi donner du corps jaune, comme en témoignent les rendements : on arrive, en effet, à obtenir par thermolyse jusqu'à 45 % de corps jaune, alors que les rendements en diquinols fournis par hydrolyse, imposent la présence dans la matière première oxyazotée de 70 % au moins de formes diesters, dont, par conséquent, 25 % au moins ont formé du corps jaune. Donc la présence de ce corps dans les produits de l'hydrolyse n'est pas le signe nécessaire de la présence d'un générateur propre, autre que les diesters.

e. Mécanisme de l'action des « vapeurs nitreuses ». — Les auteurs qui ont observé une fixation excédentaire d'oxygène dans l'addition de $2\ NO_2$ l'ont attribuée à une oxydation secondaire du produit d'addition, soit par l'air, soit par le dioxyde lui-même.

Nous ne pensons pas qu'il en soit ainsi avec le diphénylanthracène, où l'on est presque obligé d'admettre une structure de diester. Si le diester nitreux primitivement formé était oxydé dans un second temps, on comprendrait mal pourquoi se ferait aussi nettement une monooxydation, vu la solidarité chimique existant entre les mésosommets du diphénylanthracène et qui rend extrêmement difficile une monoréaction en 9 ou en 10, quelle qu'elle soit. S'il y avait oxydation des fonctions ester nitreux, les deux seraient touchées à la fois, ou bien aucune d'elles, et l'on obtiendrait un mélange de diesters nitreux et de diesters nitriques; mais, pour que se réalise la composition centésimale trouvée, il faudrait que la réaction s'arrête à 50 %, ce qui n'a aucune vraisemblance.

Voici une suggestion. Nos « vapeurs nitreuses » provenaient de la pyrolyse du nitrate de plomb. Préparées extemporanément au moment de l'emploi, elles contenaient donc une certaine proportion de mélange $NO + O_2$, provenant de la dissociation du dioxyde NO_2. La reconstitution de celui-ci à la température ordinaire par recombinaison des deux gaz n'est pas autre chose qu'une réaction d'autoxydation. Or, il est une règle, en matière d'autoxydation, qui n'a pas encore connu d'exception, savoir : le premier acte de cette réaction est une addition de la *molécule entière* d'oxygène à la molécule autoxydable, même quand celle-ci est un radical, ce qui est précisément le cas le plus général, d'après le mécanisme actuellement admis (réaction en chaîne). Les choses n'ont pas de raison de se passer autrement pour l'autoxydation de l'oxyde azotique, $NO^{\cdot}$, lequel est un radical : il

en résultera encore un radical, ON—O—O$^{\bullet}$, qui, dans les conditions ordinaires, se stabilisera suivant le mode classique par combinaison avec un autre radical, ici une deuxième molécule d'oxyde azotique :



$$ON^{\bullet} \xrightarrow{+O_2} ON{-}O{-}O^{\bullet} \xrightarrow{+ON^{\bullet}} ON{-}O{-}O{-}NO \rightarrow 2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4.$$

En présence de diphénylanthracène le radical O=N—O—O$^{\bullet}$ va subir un autre sort. En raison de sa haute réactivité, c'est lui, avant tout autre, qui attaquera l'hydrocarbure à son point sensible, c'est-à-dire en méso, créant par contre-coup un nouveau radical sur le sommet en vis-à-vis, VII; celui-ci, de type triarylméthylique, n'étant pas moins réactif que le précédent, se stabilisera aux dépens d'un des radicaux les plus abondants qui l'environnent, c'est-à-dire $NO_2^{\bullet}$, de préférence à un deuxième radical $NO_3^{\bullet}$, beaucoup plus rare dans le milieu.

Ainsi le radical $NO_3^{\bullet}$, entité jusqu'ici plutôt incertaine et mal définie, invoquée à diverses reprises [(12) et (15) à (25), etc.], ou bien controversée [(26) à (31)], devrait être considéré, en dépit d'apparences contraires [(27), (28), (30)], comme *le stade intermédiaire obligatoire de l'autoxydation de* NO$^{\bullet}$, et, d'après l'exemple de la réaction sur le diphénylanthracène, il lui arriverait parfois de manifester son existence indépendante en réagissant dans un sens autre que la production de N_2O_4.

Des expériences sont en cours, pour essayer de vérifier cette dernière hypothèse.

(1) J. L. RIEBSOMER, *Chem. Rev.*, 36, 1945, p. 157.
(2) C. LIEBERMANN et L. LINDEMANN, *Ber.*, 13, 1880, p. 1584.
(3) J. MEISENHEIMER, *Ann. Chem.*, 323, 1902, p. 205; J. MEISENHEIMER et E. CONNERADE, *Ann. Chem.*, 330, 1904, p. 133.
(4) E. DE BARRY BARNETT, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 2040.
(5) J. PERRONNET, *Thèse*, Paris, 1959.
(6) N. LEVY et CH. W. SCAIFE, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 1093.
(7) N. LEVY, CH. W. SCAIFE et A. E. W. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 53.
(8) P. GRAY et A. D. YOFFE, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 1069.
(9) T. E. STEVENS et W. EMMONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 338.
(10) CHR. PINAZZI, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1012.
(11) A. D. ALLEN, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1968.
(12) Z. G. SZABO, *Acta Chim. Acad. Sc. Hungr.*, 3, 1953, p. 139.
(13) H. SCHECHTER et F. CONRAD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5610.
(14) CH. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 4, 1937, p. 1037.
(15) P. HAUTEFEUILLE et J. CHAPPUIS, *Comptes rendus*, 92, 1881, p. 80 et 134; 94, 1882, p. 946, 1111 et 1306.
(16) M. BERTHELOT, *Comptes rendus*, 92, 1881, p. 82.
(17) E. WARBURG et G. LEITHÄUSER, *Ann. Phys.*, (4), 20, 1906, p. 743.
(18) F. RASCHIG, *Z. angew. Chem.*, 20, 1907, p. 704.
(19) F. FŒRSTER et J. BLICH, *Z. angew. Chem.*, 23, 1910, p. 2017.
(20) I. TRIFONOW, *Z. anorg. Chem.*, 124, 1922, p. 134.
(21) H. J. SCHUMACHER et G. SPENGER, *Z. angew. Chem.*, 42, 1929, p. 698.
(22) G. SPRENGER, *Z. Elektrochem.*, 37, 1931, p. 674.
(23) C. ZENGHÉLIS et S. EVANGÉLIDÈS, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1418.
(24) R. SCHWARZ et H. ACHENBACH, *Ber.*, 68, 1935, p. 343.

([25]) D. R. HERSCHBACH, H. S. JOHNSTON, K. S. PITZER et R. E. POWEL, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 736.

([26]) E. LADENBURG et E. LEHMANN, *Ann. Phys.*, (4), 21, 1906, p. 314.

([27]) F. RASCHIG et W. PRAHL, *Z. angew. Chem.*, 42, 1929, p. 253.

([28]) H. S. SCHUMACHER et G. SPRENGER, *Z. angew. Chem.*, 42, 1929, p. 697; *ibid.*, p. 699.

([29]) R. SCHWARZ et H. ACHENBACH, *Ber.*, 68, 1935, p. 347.

([30]) M. BODENSTEIN, *Ve Conseil de Chimie Solvay*, Bruxelles, 1934, p. 6.

([31]) A. KLEMENC et W. NEUMANN, *Z. anorg. Chem.*, 232, 1937, p. 216.

PHYSIOLOGIE. — *Effet exercé par un héparinoïde sur l'hyperlipémie déterminée chez le Lapin par un agent tensio-actif.* Note (*) de M. **Léon Binet** et Mlles **Madeleine Marquis** et **Denise Quivy.**

Dans les conditions expérimentales choisies, le manuronate (polymannuronate sulfoné) ne corrige pas l'hyperlipémie du Lapin déterminée par le « tween ». Il accroît cependant la mobilité électrophorétique des lipoprotéines sériques. Les résultats obtenus avec l'héparine sur une autre série d'animaux présentent des caractères un peu différents.

Dans un précédent travail (1), nous avions tenté de corriger à l'aide d'acide thioctique l'hyperlipémie créée chez le Lapin par une injection intraveineuse unique de « tween 80 », selon la technique de Kellner (2). Sur le même type d'hyperlipémie, nous avons, au cours du présent travail, recherché l'action éventuelle d'un anticoagulant de synthèse, le manuronate, dont Constantinides et Saunders (3) ont mis en évidence l'effet antilipémique.

On sait depuis les travaux de Hahn (4) que l'héparine possède des propriétés antilipémiques : elle dégrade en fragments plus petits les molécules géantes des lipoprotéines, qui s'accumulent chez les malades athérosclérotiques et chez les lapins en état d'hyperlipémie d'origine alimentaire [Gofman (5)]. Divers travaux ont mis en évidence un comportement analogue des anticoagulants dont la structure de polyesters sulfuriques s'apparente à celle de l'héparine. Le manuronate (polymanuronate sulfoné) rentre également dans cette catégorie de produits.

Technique et résultats. — L'hyperlipémie, lors de notre précédent travail (1), avait été mise en évidence par le dosage des lipides totaux selon Delsal : l'accroissement moyen, sur 10 animaux, était de 278 % sur l'échantillon de plasma provenant de sang veineux prélevé à l'oreille 7 h après l'injection de tween. Dans le présent travail, nous avons dosé dans le sérum les lipides totaux, les β-lipides selon Burstein et Samaille (6), et enregistré les lipidogrammes par électrophorèse sur papier (appareil Lerès, papier Schleicher et Schüll 2043 A, passage du courant pendant 5 h).

a. Effets exercés par le tween seul. — Les lipides totaux subissent un accroissement moyen (16 animaux) de 281,62 %, et cet effet est hautement significatif; les β-lipides présentent une augmentation non significative.

Les tracés électrophorétiques indiquent généralement un accroissement des β-lipoprotéines (lentes), et une diminution des α (rapides) (*fig.* 1). Les lipidogrammes ont été ensuite enregistrés à l'aide d'un intégrateur (photomètre monocellulaire de Rebeyrotte); l'accident principal, correspondant aux β-lipides, a seul été reproduit dans la figure 2.

b. Effets exercés par le manuronate chez le Lapin traité par le tween. — Injecté par voie sous-cutanée à raison de 2,5 mg/kg, au moment de l'admi-

nistration de tween puis 4 h après, le manuronate [7], dont l'injection intraveineuse ne convient pas à cause de sa toxicité, entraîne les modifications suivantes :

Les lipides totaux subissent une augmentation moyenne de 278,34 % (16 expériences), et cet effet est hautement significatif; sur les β-lipides, on note un accroissement notable, à la limite de la signification.

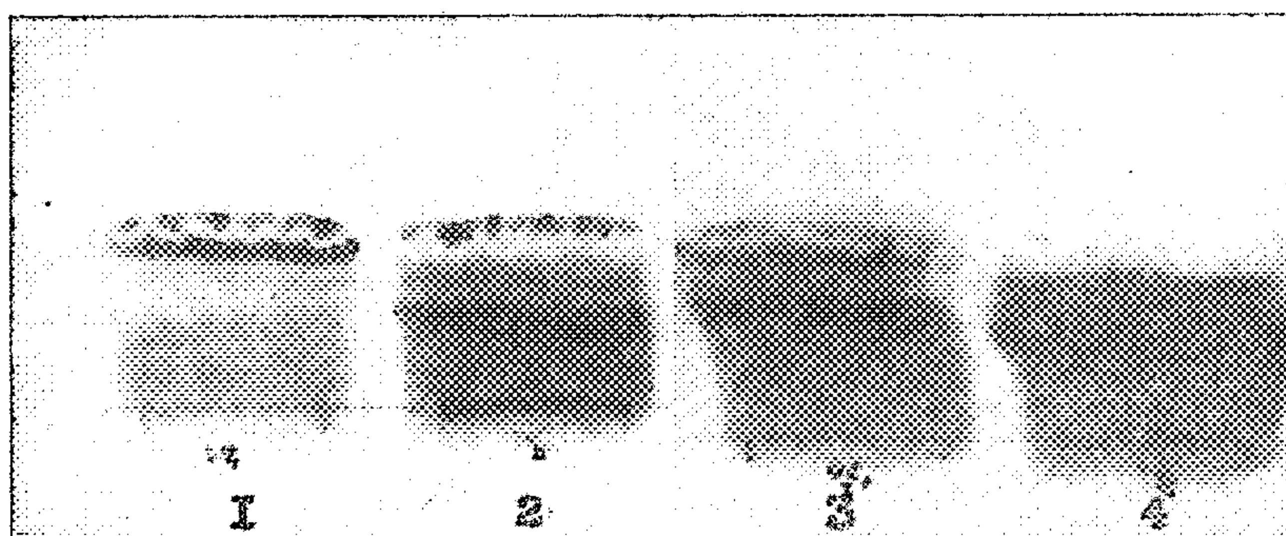


Fig. 1. — Lipidogrammes des lapins nos 35 et 42.
1 et 3, tracés initiaux; 2 et 4, tracés correspondants des mêmes lapins après tween 80 (2,5 ml/kg de solution à 20 %).

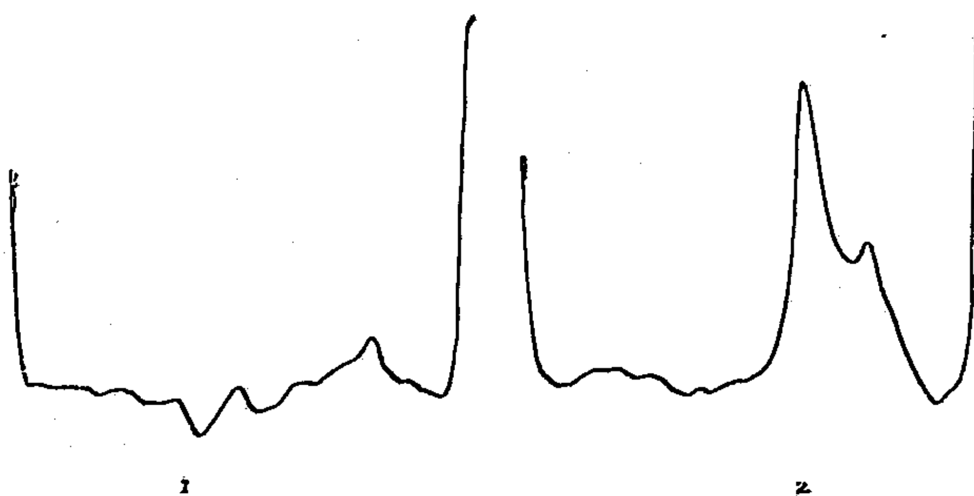


Fig. 2. — Lapin n° 32. Intégration du lipidogramme, l'accident principal (β-lipides) étant seul représenté. 1, avant tween; 2, 7 h après tween. Les dosages opacimétriques correspondants avaient fourni les chiffres de 0,34 (avant) et 1,20 (après). Taux en grammes par litre (technique de Burstein et Samaille).

Les lipidogrammes présentent parfois un étalement : existence de fractions plus rapides (*fig.* 3); bien que l'intégration de l'accident principal ne fournisse guère de résultats cohérents, on note quelquefois un élargissement de cet accident (*fig.* 4).

Un certain nombre d'animaux (10) ont été soumis à deux épreuves successives, l'une comportant une injection de tween, l'autre un traitement tween + manuronate.

Bien que les lipémies initiales avant la première et la deuxième épreuve ne soient pas rigoureusement identiques, nous nous sommes assurés que les populations envisagées ne différaient pas significativement l'une de l'autre.

Nous étions alors autorisés à comparer entre eux les résultats fournis par la première et la deuxième épreuve : ainsi que nous l'avons constaté, il n'existe aucune différence significative entre les deux lots considérés, ni pour les lipides totaux, ni pour les β-lipides. Ainsi donc, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence un effet correcteur du manuronate sur l'hyperlipémie conditionnée par le tween.

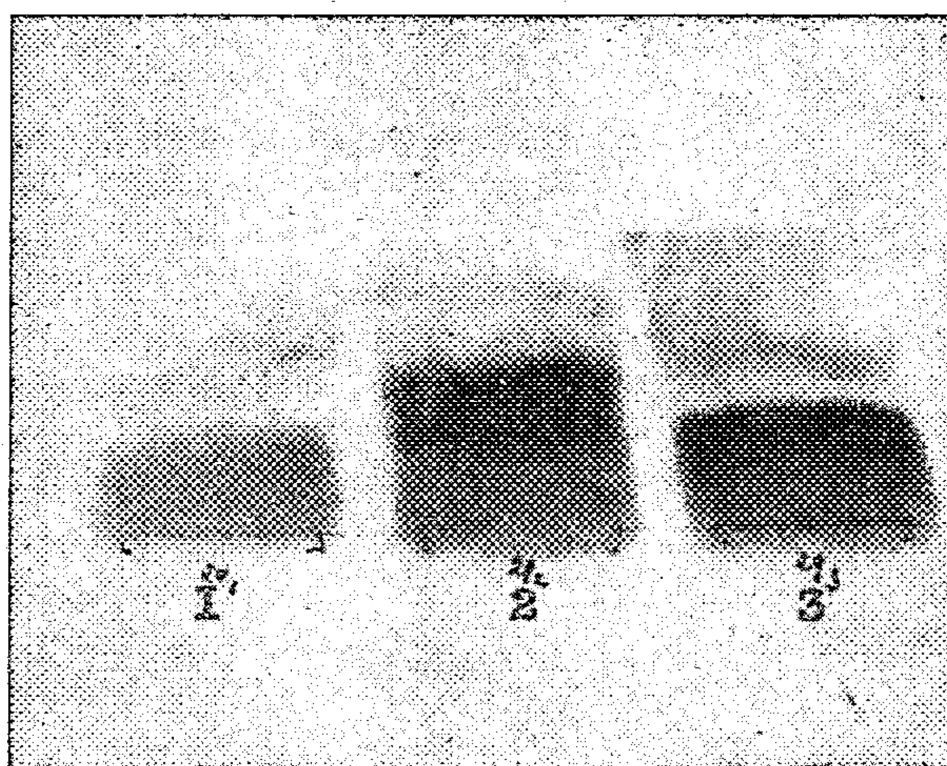


Fig. 3. — Lipidogrammes du lapin n° 29.
1, tracé initial; 2 et 3, respectivement 7 et 29 h après tween + manuronate.



Fig. 4. — Lapin n° 32. Intégration de l'accident principal du lipidogramme (β-lipides). 3, avant; 4, après tween + manuronate. Les dosages opacimétriques correspondants avaient fourni les chiffres de 0,72 (avant) et 2,20 (après). Taux en grammes par litre.

On ne peut cependant pas conclure à l'inefficacité du manuronate, puisqu'il est capable d'accélérer le déplacement des lipoprotéines : on note, en effet (*fig.* 3, tracé 3), un accroissement du taux des α-lipoprotéines rapides.

Une intensification de la mobilité électrophorétique ayant été également notée par Comfort [8] après héparine, nous avons, à titre de contrôle, effectué une surcharge d'héparine sur un nouveau lot de six lapins rendus hyperlipémiques par le tween. La quantité d'héparine choisie (héparine Hofmann-la-Roche, Paris) est la « dose de saturation » indiquée par Comfort : 1000 u.i. par animal.

Dans ces conditions, le tracé électrophorétique est apparemment appauvri ([9]) en α et en β-lipoprotéines (*fig.* 5), bien que les taux de lipides

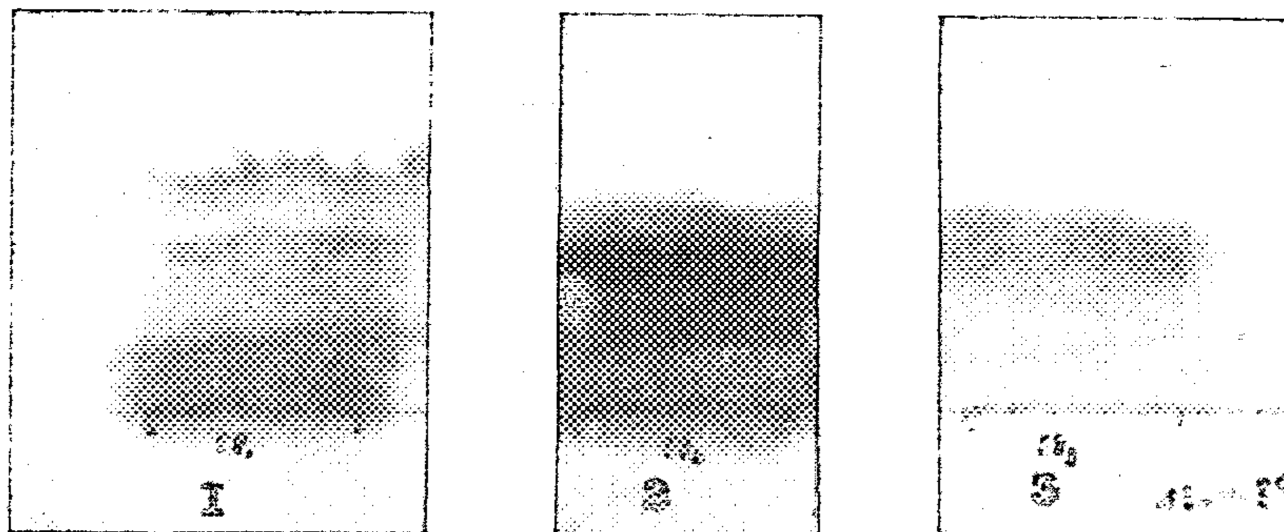


Fig. 5. — Lipidogrammes du lapin n° 58. 1, tracé initial; 2, après tween; 3, 15 mn après héparine (7 h 15 mn après tween). Les taux correspondants des lipides totaux sont respectivement de 5,63, 14,83 et 9,70 g/l; ceux des β-lipides 2,36, 0,65 et 1,72 g/l.

totaux ne soient que légèrement diminués, et que ceux des β-lipides soient accrus ([10]) (*voir* tableau).

	Lipides totaux.			β-lipides.		
N° du lapin.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
51..........	4,64	6,50	5,76	2,70	0,65	1,26
54..........	3,17	8,57	6,63	1,00	1,14	1,68
55..........	2,25	7,87	5,68	1,26	1,10	4,74
56..........	1,88	7,76	6,00	0,92	1,50	1,95
57..........	1,42	11,00	10,50	0,26	1,74	1,98
58..........	5,63	14,83	9,70	2,36	0,65	1,72

1, taux initial en grammes par litre;
2, taux après tween; a
3, taux après héparine.

En résumé, le manuronate, et surtout l'héparine, modifient, dans nos conditions expérimentales, les lipidogrammes des lapins rendus hyperlipémiques par l'injection de « tween », sans corriger l'hyperlipémie; l'héparine, toutefois, diminue légèrement le taux des lipides totaux du sérum.

(*) Séance du 30 novembre 1959.

([1]) L. Binet, M. Marquis et D. Quivy, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3398.

([2]) A. Kellner, J. W. Correll et A. T. Ladd, *J. exp. Med.*, 93, 1951, p. 373-383.

([3]) P. Constantinides et P. Saunders, *Arch. Pathol.*, 65, 1958, p. 499-505.

([4]) P. F. Hahn, *Science*, 98, 1943, p. 19.

([5]) J. W. Gofman, H. B. Jones, F. T. Lindgren, T. P. Lyon, H. A. Elliot et B. Stringer, *Circulation*, 2, 1950, p. 161.

([6]) M. Burstein et J. Samaille, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2185.

([7]) Nous nous sommes assurés que les injections de manuronate ne modifient pas de façon appréciable la lipémie des témoins. Le Dr G. Angelo, Wyeth International Ltd,

Philadelphie, nous a fourni le produit nécessaire. Après la rédaction de ce travail, nous avons eu connaissance de la publication de R. Wolff et J. J. Brignon (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 121, 1959, p. 255-261) qui étudient le pouvoir « clarifiant » du manuronate.

(8) A. Comfort, *J. of Physiol.*, 127, 1955, p. 225-235.

(9) Il convient de rappeler que « le lipidogramme fourni par l'électrophorèse sur papier donne seulement des indications qualitatives sur les lipoprotéines du sérum sanguin, et il faut se garder d'interpréter des différences minimes dans la morphologie des taches » (J. L. Beaumont, *Rev. fr. Ét. clin. Biol.*, 4, 1959, p. 597-600).

(10) Ceci confirme l'absence de l'effet « clarificateur » de l'héparine dans l'hyperlipémie du Lapin, fait sur lequel a insisté Comfort (*loc. cit.*). G. T. Stewart (*Brit. J. exp. Pathol.*, 39, 1958, p. 109-118) signale même un accroissement paradoxal de l'opacité, dû à l'apparition de chylomicrons, après héparine ou sulfate de dextran.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine*).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur une proposition de la théorie des ensembles.*

Note (*) de M. **Georges Kurepa**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Énoncé d'une proposition concernant des tableaux ramifiés (arbres) équivalente à la conjonction de l'hypothèse de Cantor, de notre hypothèse de ramification [([1]), p. 130; ([2]), p. 186] et de l'axiome de choix.

1. Un ensemble ordonné (partiellement ou totalement) T est dit un *arbre* ou un *tableau ramifié* si, pour chaque $x \in T$, l'ensemble $T(., x)$ des points de T précédant x est bien ordonné relativement à l'ordre dans T.

2. Un ensemble ordonné E est dit *dégénéré* ou D-ensemble si, pour chaque $x \in E$, l'ensemble $E[x]$ des points de E comparables à x est une chaîne en E (c'est-à-dire ne contient aucun couple d'éléments incomparables) [*cf.* ([1]), p. 69; ([2]), p. 186].

2.1. Pour qu'un ensemble ordonné soit dégénéré, il faut et il suffit que la relation de comparabilité correspondante y soit transitive [*cf.* ([1]), p. 70].

3. Pour un ensemble X, soient kX le nombre cardinal de X et PX l'ensemble de tous les sous-ensembles de X (l'ensemble vide et X y étant inclus).

3.1. Pour un ensemble ordonné E, soit $P_D E$ l'ensemble de tous les sous-ensembles dégénérés. Donc $X \in P_D E$ veut dire que X est un D-ensemble et que $X \subseteq E$.

4. Proposition D. — *Si* T *est un arbre (tableau ramifié) infini, le nombre cardinal de la famille* $P_D T$ *est le successeur immédiat du nombre cardinal de* T.

Symboliquement : Si T est infini, $kP_D T = T^+$[*cf.* ([1]), p. 133, l'hypothèse Q].

5. La proposition D est équivalente à l'ensemble ou conjonction des trois propositions G, γ, Z que voici :

G (*L'hypothèse du continu générale de Cantor*) : *Quel que soit l'ensemble infini* E, *le nombre cardinal de* PE *succède immédiatement à celui de* E.

γ (*Principe de réduction*) : *Tout tableau ramifié infini a même puissance que l'un de ses sous-ensembles dégénérés* [*cf.* ([1]), p. 130 où γ est dénotée P_2 et équivaut à l'hypothèse de ramification P_1; aussi ([2]), p. 187].

Z (*L'axiome de choix*) : *Quel que soit l'ensemble non vide* E *d'ensembles non vides, il existe une fonction* f *dans* E *vérifiant* $fx \in x$ *pour chaque* $x \in E$.

6. *Démonstration.* — 6.1. $D \Rightarrow G$. Soit E un ensemble infini quelconque;

E peut être envisagé comme un D-ensemble : il suffit de ne pas l'ordonner du tout. Par conséquent, chaque $X \subseteq E$ est aussi dégénéré et dès lors $PE = P_D E$; donc $kPE = kP_D E =$ (à la suite de D) $= E^+$; donc $kPE = E^+$, ce qui constitue la proposition G.

6.2. $D \Rightarrow Z$. En effet, $G \Rightarrow Z$ ([3]), ce qui, avec 6.1 entraîne $D \Rightarrow Z$.

6.3. $D \Rightarrow \gamma$. Soit T infini. Supposons par impossible que chaque D-ensemble $X \subseteq T$ soit $< kT$. Soient $\omega_{(T)}$ le premier nombre ordinal de puissance kT et

$$t_\alpha \quad (\alpha < \omega_{(T)}) \tag{1}$$

un bon ordre normal de T (à la suite de Z un tel ordre et $\omega_{(T)}$ existent). Alors chaque D-ensemble $X \subseteq T$ serait contenu dans un segment S_ξ de l'ordre (1) où $S_\xi = \{ t_\alpha \mid \xi < \alpha \}$. Dès lors $X \in PS_\xi$ et $P_D T \subseteq \bigcup_{\alpha < \omega_{(T)}} PS_\alpha$, donc $P_D T \subseteq \sum_\alpha kPS_\alpha$. Or, d'après G, $kP_\alpha \leqq S_\alpha^+ < \aleph_{(T)}$. Donc $P_D T \leqq \aleph_{(T)} \aleph_{(T)} =$ (à la suite de Z) $= \aleph_{(T)} = kT$. Bref, $kP_D T \leqq kT$, contrairement à la proposition D.

6.4. $G \wedge \gamma \Rightarrow D$. T étant supposé infini, T contient d'après γ un D-ensemble X de puissance kT; donc

$$k\,PX = k\,PT. \tag{2}$$

Or, $PX \subseteq P_D T \subseteq PT$, donc $kPX \leqq kP_D T \leqq kPT$, ce qui, d'après (2), implique $kP_D T = kPT =$ (à la suite de G) $= T^+$, bref $kP_D T = T^+$.

C. Q. F. D.

7. La proposition D est équivalente à la proposition analogue concernant des *ensembles ramifiés* [c'est-à-dire des ensembles ordonnés E pour lesquels chaque $E(., x)$ est une chaîne, pourvu que $x \in E$].

7.1. Par contre, la proposition analogue pour des ensembles *partiellement bien ordonnés* est en contradiction avec G; c'est que, en posant $bE = \sup kX\,(X \in P_D E)$, on peut avoir $kE = 2^{bE}$ [*cf.* ([4]), p. 1197, relation fondamentale (1), démonstration en ([5])].

8. $\gamma \Rightarrow P_1$, P_1 désignant l'hypothèse de ramification que voici : Il existe, pour tout T infini, un dégénéré $X \subseteq T$ vérifiant $kX = bT$ [démonstration en ([1]), p. 132, inclusion $P_1 \Leftrightarrow P_2$ ou P_2 désigne γ].

9. $D \Rightarrow bT = kT$ pour chaque T infini [*cf.* ([6])].

10. Proposition Δ. — Soit F une famille ramifiée d'ensembles (c'est-à-dire telle que si $A, B \in F$, alors $A \cap B \in \{\ominus, A, B\}$); *si* F *est infini, il y a* $(kF)^+$ *de familles* $\subseteq F$ *dans chacune desquelles la relation de comparabilité est transitive.*

11. *Les propositions* D, Δ *sont équivalentes.*

(*) Séance du 9 décembre 1959.

([1]) Kurepa, *Ensembles ordonnés et ramifiés*, *Thèse*, Paris, 1935, p. 1-138 (aussi *Publ. Math. Univ. Belgrad*, 5, 1935, p. 1-138).

([2]) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 185.

([3]) W. Sierpinski, *Fund. Math.*, 34, 1947, p. 1-5.

([4]) G. Kurepa, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1196.

([5]) *C. R. Soc. Sc. Varsovie*, 75, 1939, p. 61-67.

([6]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 564 et 655.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur un théorème de Obrechkoff.* Note de M. **Gabriel Sudan**, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans une Note précédente [1] M. Obrechkoff a démontré le théorème suivant :

Soit ω *un nombre réel, a et n deux nombres naturels tels que*

(1) $$0 < \omega \leqq a < n.$$

Il existe alors au moins deux entiers non négatifs x et y, pour lesquels

(2) $$|\omega x - y| \leqq \left(\left[\frac{n-a}{a+1}\right] + 2\right)^{-1}$$

et en même temps $0 < x + y \leqq n$.

Ici on désigne par $[\alpha]$ le plus grand nombre entier qui ne surpasse pas α.

La démonstration de M. Obrechkoff est basée sur les suites de Farey. Voici une démonstration géométrique de ce théorème.

Remarquons d'abord que le théorème est évident pour $\omega = p/q$ (rationnel) si $p + q \leqq n$. Éliminons donc ce cas.

L'inégalité (2) peut être écrite sous la forme

(2') $$|\omega x - y| \leqq \left(\left[\frac{n+1}{a+1}\right] + 1\right)^{-1}.$$

Considérons deux axes rectangulaires Oxy et les droites $y = \omega x$ et $x + y = n$. Supposons ω développé en fraction continue régulière et représentons chaque réduite $R_i = A_i/B_i$ $(i = 0, 1, 2, \ldots)$ de cette fraction continue par le point R_i de coordonnées $x = B_i$ et $y = A_i$. Ces points seront situés, les uns (ceux qui correspondent aux réduites de rang i impair) au-dessus de la droite $y = \omega x$, les autres (pour i pair) au-dessous de cette droite. De même, les uns de ces points seront situés au-dessus de la droite $x + y = n$, les autres, au-dessous ou sur cette droite.

Soit k le plus grand des indices i pour lequel le point R_k est situé *au-dessous ou sur* la droite $x + y = n$. Le point R_{k+1} est donc situé au-dessus de cette droite, c'est-à-dire au-dessus ou sur la droite $x + y = n + 1$. L'existence des points R_k et R_{k+1} est assurée par (1) et par le fait qu'on a supposé

$$\omega \neq \frac{p}{q}, \qquad \text{où } p + q \leqq n.$$

Cherchons dans quelle région du plan est situé le point A $(1, a)$. L'aire du triangle $OR_k R_{k+1}$ étant $1/2$, ce triangle ne contient ni à l'intérieur, ni sur ses côtés, aucun point ayant pour coordonnées des nombres entiers, à l'exception de ses sommets. Or le point A ne peut coïncider ni avec O (puisque $a > 0$) ni avec R_{k+1} (puisque dans ce cas on aurait $a \geqq n$).

Comme la droite $y = \omega x$ est intérieure à l'angle $R_k O R_{k+1}$ et puisque $a \geqq \omega$, il s'ensuit que le point A est situé à droite de Oy, au-dessus des deux droites OR_k et OR_{k+1}, ou bien coïncide avec R_k.

Considérons la droite OA, c'est-à-dire la droite $y = ax$ et l'intersection M de cette droite avec la droite $x + y = n + 1$. Il est évident que M est situé à gauche de R_{k+1}, c'est-à-dire que son abscisse est plus petite que B_{k+1} (abscisse de R_{k+1}) :

$$\frac{n+1}{a+1} < B_{k+1} \quad \text{ou} \quad \left[\frac{n+1}{a+1}\right] + 1 \leqq B_{k+1}.$$

D'autre part, on a

$$\left|\omega - \frac{A_k}{B_k}\right| \leqq \frac{1}{B_k B_{k+1}},$$

c'est-à-dire

$$|B_k\omega - A_k| \leqq \left(\left[\frac{n+1}{a+1}\right] + 1\right)^{-1}$$

et le théorème est démontré.

2. Pour que le signe égal subsiste dans (2), il suffit d'avoir

$$B_{k+1} = \left[\frac{n+1}{a+1}\right] + 1.$$

Par exemple prenons $n = 7$, $a = 1$, donc $B_{k+1} = 5$. Si l'on prend $A_{n+1} = 3$, on aura $\omega = 3/5 = [0, 1, 1, 2]$ avec l'avant-dernière réduite $1/2$. Pour $x = 2$, $y = 1$, on aura, dans ce cas, le signe égal dans (2).

Dans l'exemple de M. Obrechkoff, il s'agit en fait du nombre $\omega = [a-1, 1, m]$ où m est le quotient de la division de n par $a + 1$. Ce nombre satisfait à la condition précédente et a pour avant-dernière réduite $a/1$. On aura donc le signe égal dans (2) pour $x = 1$ et $y = a$.

ALGÈBRE. — *Sur les ordres maximaux réguliers.* Note (*) de M. **Guy Maury**, transmise par M. Gaston Julia.

L'étude des ordres maximaux a été faite par Asano (1953). La théorie nœthérienne des anneaux et demi-groupes non nécessairement commutatifs de MM. Lesieur et Croisot nous permet d'affiner la théorie des ordres maximaux réguliers dont les idéaux à gauche vérifient la condition de chaîne ascendante. Une caractérisation de tels anneaux est donnée pour terminer.

1. S désigne un demi-groupe ou un anneau, avec élément unité, non nécessairement commutatif, admettant un ordre maximal régulier O nœthérien à gauche. L'étude des ordres maximaux a été faite par Asano [1]. Le lecteur est prié de se reporter au Mémoire [1] pour les définitions, on pourra aussi consulter [3].

Un O-idéal à gauche sera désigné dans la suite par une majuscule ordinaire, un O-idéal bilatère par une majuscule italique.

Soient (L) le treillis des O-idéaux à gauche, (T) le sous-treillis des O-idéaux bilatères, (L′) le sous-treillis des O-idéaux à gauche compris dans O, (T') le sous-treillis des O-idéaux bilatères compris dans O. Étant donné un élément A de (L), considérons l'ensemble noté $O .\!\cdot \mathrm{A}$, des éléments x de S tels que $\mathrm{A}x \subseteq O$. A appartenant à (T), $O .\!\cdot A$ est aussi l'ensemble, noté $O \cdot\!. A$, des éléments x de S tels que $xA \subseteq O$.

Asano considère dans (L) la relation d'équivalence R :

$$\mathrm{A},\ \mathrm{B} \in (\mathrm{L}), \qquad \mathrm{A} \equiv \mathrm{B}\,(R) \rightleftharpoons O .\!\cdot \mathrm{A} = O .\!\cdot \mathrm{B},$$

et dans (T) la restriction R' de R à (T) :

$$A,\ B \in (T), \qquad A \equiv B\,(R') \rightleftharpoons O .\!\cdot A = O \cdot\!. A = O .\!\cdot B = O \cdot\!. B.$$

Notons $\overline{\mathrm{A}}$ la classe de A, $\mathrm{A} \in (\mathrm{L})$, et $(\overline{\mathrm{L}})$, $(\overline{\mathrm{L}'})$ respectivement les ensembles-quotients $(\mathrm{L})/R$ et $(\mathrm{L}')/R$. Notons $\overline{\overline{A}}$ la classe de A, $A \in (T)$, dans l'équivalence R', et $(\overline{T})$, $(\overline{T'})$ respectivement les ensembles-quotients $(T)/R'$ et $(T')/R'$.

Les propriétés suivantes sont établies dans le Mémoire [1] : toute classe $\overline{\mathrm{A}}$, $\mathrm{A} \in (\mathrm{L})$, a un élément maximum $\mathrm{A} = O \cdot\!. (O .\!\cdot \mathrm{A})$. $\overline{T}$ est un groupe réticulé commutatif et l'on peut munir $(\overline{\mathrm{L}})$ d'une structure de treillis dont on notera $\cup$ l'union et $\leqq$ la relation d'ordre : $(\overline{\mathrm{L}'})$ est alors un sous-treillis de $(\overline{\mathrm{L}})$ à élément universel $\overline{O}$, modulaire et vérifiant la condition de chaîne ascendante.

Or nous avons remarqué de surcroît, qu'on pouvait définir un produit $\overline{\overline{A}}\,\overline{\mathrm{X}}$, $\overline{\overline{A}} \in (\overline{T})$, $\overline{\mathrm{X}} \in (\overline{\mathrm{L}})$, de la façon suivante : c'est la classe $\overline{A\mathrm{X}}$ de l'élément $A\mathrm{X}$ de (L). Ce produit a les propriétés suivantes, $\overline{\cup}$ désignant l'union dans $(\overline{T})$:

(C_1) : $\overline{\overline{A}}\,(\overline{\mathrm{X}} \cup \overline{\mathrm{Y}}) = \overline{\overline{A}}\,\overline{\mathrm{X}} \cup \overline{\overline{A}}\,\overline{\mathrm{Y}}$.

(C_2) : $(\bar{\bar{A}} \cup \bar{\bar{B}})\bar{X} = \bar{\bar{A}}\bar{X} \cup \bar{\bar{B}}\bar{X}$.

(C_3) : $(\bar{\bar{A}}\bar{\bar{B}})\bar{X} = \bar{\bar{A}}(\bar{\bar{B}}\bar{X})$.

(C_4) : $\bar{\bar{O}}\bar{X} = \bar{X}$.

(C_5) : Pour tout couple $\bar{X} \in (\bar{L}')$, $\bar{\bar{A}} \in (\bar{T}')$, il existe un élément $\bar{Y}$ de $(\bar{L}')$ tel que $\bar{\bar{A}}\bar{Y} \leqq \bar{X}$ et l'ensemble des $\bar{Y}$ ayant ces propriétés admet un élément maximum noté $\bar{X} .\!\cdot \bar{\bar{A}}$.

(C_6) : Pour tout couple $\bar{X}$, $\bar{Y} \in (\bar{L}')$, il existe un élément $\bar{\bar{A}}$ de $(\bar{T}')$ tel que $\bar{\bar{A}}\bar{Y} \leqq \bar{X}$ et l'ensemble des $\bar{\bar{A}}$ ayant ces propriétés admet un élément maximum noté $\bar{X} \cdot\!. \bar{Y}$.

(C_7) : Tout élément $\bar{\bar{A}}$ de $(\bar{T}')$ est $(\bar{L}')$-principal [la définition est donnée au Mémoire ([2]), p. 107].

2. Les propriétés que nous venons de donner, montrent qu'on peut appliquer les définitions et résultats énoncés dans le Mémoire ([2]), les rôles des treillis (τ) et (L) dont il est question dans ce Mémoire étant tenus ici par les treillis $(\bar{T})$ et $(\bar{L}')$ respectivement.

Ainsi un élément $\bar{X}$ de $(\bar{L}')$ est dit « primaire » si :

$\bar{\bar{A}} \in (\bar{T}')$, $\bar{Y} \in (\bar{L}')$, $\bar{\bar{A}}\bar{Y} \leqq \bar{X}$, $\bar{Y} \not\leqq \bar{X}$, entraînent $\bar{\bar{A}}^k \leqq \bar{X} \cdot\!. \bar{\bar{O}}$, ou encore $\bar{\bar{A}}^k \leqq \bar{X}$, pour un certain entier naturel k.

Le radical de $\bar{X}$ est le plus grand élément $\bar{\bar{P}}$ de (T') tel qu'il existe un entier naturel k avec $\bar{\bar{P}}^k \leqq \bar{X}$. C'est un élément «premier» de $(\bar{T}')$, [([2]), p. 96].

Théorème 1. — *Tout élément de $(\bar{L}')$ est intersection d'un nombre fini d'éléments primaires et la décomposition peut être réduite. Il y a unicité des radicaux des composants primaires* [([2]), théorèmes 8.1; 8.2; 7.1].

Un élément X de (L') est dit « primaire » si :

$A \in (T')$, $Y \in (L')$, $AY \subseteq X$, $Y \not\subseteq X$ entraînent $A^k \subseteq X$, pour un certain entier naturel k. Le radical de X est le plus grand élément P de (T') tel qu'il existe un entier naturel k avec $P^k \subseteq X$. C'est un élément premier de (T').

Théorème 2. — *Toute classe première $\bar{\bar{P}}$ de $(\bar{T}')$ différente de $\bar{\bar{O}}$ a pour élément maximum un élément premier P de (T') non équivalent à O* mod R. *Réciproquement tout élément premier P de (T') non équivalent à O* mod R' *est maximum dans sa classe $\bar{\bar{P}}$; $\bar{\bar{P}}$ est élément premier de $(\bar{T}')$ et si l'on a $C \in (T')$, $P < C \leqq O$, on en déduit $C \equiv O$* mod R. *Toute classe primaire de $(\bar{L}')$ différente de O a pour élément maximum un élément primaire de* (L') *non équivalent à O* mod R.

Soit a un élément de O, inversible dans S (élément régulier). Le O-idéal à gauche Oa est maximum dans sa classe mod R. Cette remarque, compte tenu du théorème 2 et de la définition de l'intersection dans $(\bar{L})$ permet d'énoncer :

Théorème 3. — *Le O-idéal à gauche Oa, engendré par l'élément régulier a*

de O est intersection d'un nombre fini d'éléments de (L') *primaires. La décomposition peut être réduite et il y a unicité des radicaux des composants primaires. Ceux-ci sont des éléments de* (T') *premiers minimaux* [tout élément de (T') premier contenu dans l'un d'eux lui est égal].

3. Soit O un ordre de S quelconque; P est un O-idéal bilatère premier contenu dans O et $CP = O - P$ désigne le complémentaire de P dans O. Soit O' un ordre de S. Notons O'_P l'ensemble $\{ x, x \in S$, tel qu'il existe $s \in CP$ avec $sOx \subseteq O' \}$ et ${}_PO'$ l'ensemble $\{ x, x \in S$, tel qu'il existe $s \in CP$ avec $xOs \subseteq O' \}$.

THÉORÈME 4. — *Soit O un ordre régulier de* S [4] *nœthérien à gauche. Pour que O soit un ordre maximal, il faut et il suffit que les conditions suivantes soient vérifiées simultanément :*

(C_1) : *Pour tout ordre O' équivalent à O tel que $O' \supseteq O$, et pour tout O-idéal bilatère premier minimal P contenu dans O, on a $O'_P = {}_PO'$.*

(C_2) : *Pour tout élément régulier a de O, Oa est intersection d'un nombre fini de O-idéaux à gauche contenus dans O, primaires, dont les radicaux sont des O-idéaux bilatères premiers minimaux contenus dans O.*

(C_3) : *Pour tout O-idéal bilatère premier minimal P contenu dans O, O_P est un ordre maximal.*

(*) Séance du 9 décembre 1959.

(1) ASANO, *Osaka Math. J.*, 1, 1949, p. 98-134; ASANO et MURATA, *Osaka Math. J.*, 1953, p. 9 à 33.

(2) LESIEUR et CROISOT, *Théorie nœthérienne des anneaux, des demi-groupes et des modules dans le cas non commutatif*, I. *Colloque d'Algèbre Supérieure*, Bruxelles, décembre 1956.

(3) P. DUBREIL, *Introduction à la théorie des demi-groupes ordonnés*, Edizioni Cremonese, Roma, 1957.

(4) à éléments non nuls réguliers.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la définition des séries de base de polynomes.*

Note de M. **Maurice Falgas**, présentée par M. Paul Montel.

Nous nous plaçons dans le cas d'une seule variable, le cas de plusieurs variables fera l'objet d'une publication ultérieure. Nous nous proposons, étant donnée une base de polynomes (p_m), et un espace vectoriel $\mathcal{V}$ de fonctions vérifiant certaines conditions que nous préciserons, d'associer à chaque fonction de $\mathcal{V}$ un ensemble de séries de la forme

$$\sum_{m=0}^{\infty} A_m p_m \tag{1}$$

par une méthode qui généralise à la fois celle utilisée par M. Whittaker [1] et celle employée par MM. R. C. Buck et R. P. Boas [2].

$\mathcal{P}$ désigne dans tout ce qui suit l'espace vectoriel des polynomes à une variable sur le corps C qui peut être indifféremment le corps des nombres réels ou celui des nombres complexes.

1. *Applications linéaires de $\mathcal{P}$ dans lui-même.* — Si $\sum_{m=0}^{\infty} \mu_{nm} z^m \# (\mu_{nm} = 0$, sauf sur un ensemble fini de valeurs de m, dépendant lui-même de n) est l'image de z^n par l'application linéaire U de $\mathcal{P}$ dans $\mathcal{P}$, la connaissance de la série double

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \mu_{nm} T^n z^m \tag{2}$$

définit l'application U. La série (2) sera appelée *la série génératrice de* U et la série

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\mu_{nm}}{n!} T^n z^m \tag{3}$$

sera désignée sous le nom de *série sous-jacente* à la série (1) ou à U. On peut étudier au moyen des séries génératrices le produit de deux applications analogues à U et en particulier montrer le :

Théorème 1. — *Si la série génératrice* (2) *est mise sous la forme*

$$\sum_{n=0}^{\infty} T^n q_n(z), \tag{4}$$

pour que U *admette un inverse, il faut et suffit que les* $q_n(z)$, *qui sont des polynomes, forment une base de* $\mathcal{P}$.

On a d'autre part le théorème suivant :

THÉORÈME 2. — *Pour que* U *soit identique à l'opérateur de composition*

$$u(\mathrm{D}) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \mathrm{D}^n \tag{5}$$

(D^n *est l'opérateur de dérivation d'ordre* n, $\alpha_n = 0$ *sauf pour un ensemble fini de valeurs de* n), *il faut et il suffit que la série sous-jacente soit représentée formellement par*

$$\left(\sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \mathrm{T}^n\right)\left(\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\mathrm{T}^m z^m}{m\,!}\right).$$

2. *La définition des séries de base.* — Étant donné un ensemble $\mathfrak{U}$ de filtres sur $\mathfrak{T}$, nous dirons qu'il vérifie la propriété B, s'il satisfait aux conditions suivantes :

B_1. Pour tout $f \in \mathfrak{T}$, il existe dans $\mathfrak{U}$ un filtre $\mathfrak{F}_f$ unique dont tout ensemble contient f et si $\mathrm{U}(f) \neq \mathrm{U}(g)$, il existe un ensemble de $\mathrm{U}(\mathfrak{F}_f)$ et un ensemble de $\mathrm{U}(\mathfrak{F}_g)$ sans point commun.

B_2. Étant donné $\lambda \in \mathrm{C}$ et $\mathfrak{F} \in \mathfrak{U}$, il existe un filtre et un seul appartenant à $\mathfrak{U}$ et plus fin que $\lambda\mathfrak{F}$ (on peut voir qu'il lui est identique).

B_3. Étant donnés $\mathfrak{F}_1 \in \mathfrak{U}, \ldots, \mathfrak{F}_n \in \mathfrak{U}$, il existe un filtre et un seul $\mathfrak{F}$ appartenant à $\mathfrak{U}$ et plus fin que $\mathfrak{F}_1 + \ldots + \mathfrak{F}_n$ et, si tout ensemble de $\mathrm{U}(\mathfrak{F}_1 + \ldots + \mathfrak{F}_n)$ contient $\mathrm{U}(f)$, tout ensemble de $\mathrm{U}(\mathfrak{F})$ contient $\mathrm{U}(f)$.

Si maintenant $\mathfrak{F}_1 \in \mathfrak{U}$, $\mathfrak{F}_2 \in \mathfrak{U}$ et si $[\mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2]$ désigne le filtre de $\mathfrak{U}$ plus fin que $\mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2$, l'application $(\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2) \to [\mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2]$ de $\mathfrak{U} \times \mathfrak{U}$ dans $\mathfrak{U}$ et l'application $(\lambda, \mathfrak{F}) \to \lambda\mathfrak{F}$ de $\mathrm{C} \times \mathfrak{U}$ dans $\mathfrak{U}$, définissent dans $\mathfrak{U}$ une structure d'espace vectoriel sur C. De plus, si l'on identifie tout polynome f à l'élément $\mathfrak{F}_f$ de $\mathfrak{U}$ défini par B_1, la structure d'espace vectoriel de $\mathfrak{T}$ est induite par celle de $\mathfrak{U}$. Enfin, l'ensemble $\mathfrak{M}$ des filtres $\mathfrak{F}$ de $\mathfrak{U}$ tels que tout ensemble de $\mathrm{U}(\mathfrak{F})$ contienne le polynome identique à o est un sous-espace vectoriel de $\mathfrak{U}$ et l'intersection $\mathfrak{M} \cap \mathfrak{T}$ est $\mathrm{U}^{-1}(0)$.

$\mathfrak{U}$ peut être considéré comme la somme directe algébrique $\mathfrak{M} + \mathfrak{U}/\mathfrak{M}$. Si $\mathfrak{F} \in \mathfrak{U}$, nous désignerons par $\mathrm{pr}\,\mathfrak{F}$ sa composante dans $\mathfrak{U}/\mathfrak{M}$. $\mathfrak{V}$ sera alors un espace vectoriel de fonctions contenant $\mathrm{U}(\mathfrak{T})$ et isomorphe à $\mathfrak{U}/\mathfrak{M}$ de manière que pour tout f, $\mathrm{U}(f)$ considéré comme élément de $\mathfrak{V}$ et $\mathrm{pr}\,\mathfrak{F}_f$ soient associés par cet isomorphisme. L'application linéaire U peut alors être considérée comme la restriction à $\mathfrak{T}$ d'une application linéaire de $\mathfrak{U}$ dans $\mathfrak{V}$ que nous désignerons encore par U.

Étant donné la base (p_m) de polynomes, si l'image de z^n par U est

$$\sum_{m=0}^{\infty} \pi_{nm} p_m(z) \qquad (n = 0, 1, \ldots), \tag{6}$$

les applications $z^n \to \pi_{nm}$ définissent des formes linéaires L_m sur $\mathfrak{T}$.

Si C est muni de la topologie euclidienne, si $g \in \mathcal{V}$, si $\mathcal{F} \in U^{-1}(g)$, nous dirons que $\mathcal{F}$ *définit une série de base de* $g \in \mathcal{V}$ lorsque pour tout m :

$$A_m = \lim_{f \in \mathcal{F}} L_m(f) \quad \text{existe.} \tag{7}$$

Dans ces conditions la série de base est la série (1).

(1) WHITTAKER, *Sur les séries de base quelconques.*
(2) R. C. BUCK et R. P. BOAS, *Expansions theorems for analytic fonctions,* University of Wisconsin, juillet 1954.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Solutions périodiques des systèmes linéaires à argument retardé.* Note de M. **Aristide Halanay**, présentée par M. Paul Montel.

On établit que le système linéaire non homogène admet une solution périodique si le système homogène correspondant n'admet pas d'autres solutions périodiques que la solution banale.

1. Soit le système

$$\dot{x}(t) = A(t)\, x(t) + B(t)\, x(t-\tau) + f(t), \tag{1}$$

où $A(t)$, $B(t)$, $f(t)$ sont des fonctions périodiques de période $\omega > \tau$.

En utilisant l'opérateur adjoint introduit dans [1] on voit que la solution $x(t;\, t_0,\, \varphi)$ du système (1) qui coïncide avec φ sur $[t_0 - \tau,\, t_0]$ est donnée par la formule

$$x(t;\, t_0,\, \varphi) = z(t;\, t_0,\, \varphi) + \int_{t_0}^{t} Y(s,\, t)\, f(s)\, ds,$$

où $z(t;\, t_0,\, \varphi)$ est la solution correspondante du système homogène et $Y(s,\, t)$ est définie par les conditions

$$\frac{\partial}{\partial s} Y(s,\, t) + Y(s,\, t)\, A(s) = 0 \quad \text{pour} \quad t - \tau \leqq s \leqq t, \qquad Y(t,\, t) = E,$$

$$\frac{\partial}{\partial s} Y(s,\, t) + Y(s,\, t)\, A(s) + Y(s+\tau,\, t)\, B(s+\tau) = 0 \quad \text{pour} \quad t_0 \leqq s \leqq t - \tau.$$

La solution $x(t;\, t_0,\, \varphi)$ sera périodique si et seulement si

$$x(\omega + s;\, t_0,\, \varphi) = \varphi(s) \quad \text{pour} \quad t_0 - \tau \leqq s \leqq t_0.$$

Soit U l'opérateur défini par $U\varphi = z(\omega + s;\, t_0,\, \varphi)$. U est défini dans l'espace des fonctions continues sur $[t_0 - \tau,\, t_0]$ avec la norme habituelle. Alors la condition de périodicité peut s'écrire

$$\varphi = U\varphi + \int_{t_0}^{\omega + s} Y(\sigma,\, t)\, f(\sigma)\, d\sigma \quad \text{ou} \quad (I - U)\,\varphi = \psi.$$

Il est facile de voir que, si $\omega > \tau$, U est un opérateur complètement continu. On en déduit que la condition nécessaire et suffisante pour que le système (1) admette une solution périodique quelle que soit la fonction $f(t)$ est que l'équation $(I - U)\,\varphi = 0$ n'ait pas d'autres solutions que la solution banale. Mais cela signifie justement que le système homogène n'a pas d'autres solutions périodiques de période ω que la solution banale. On a ainsi le

Théorème. — *Le système* (1) *admet une solution périodique de période* ω *quelle que soit la fonction* $f(t)$ *si et seulement si le système homogène correspondant n'a d'autres solutions périodiques de période* ω *que la solution banale.*

On établit facilement que, dans les conditions du théorème, la solution périodique $x_0(t)$ admet une évaluation de la forme

$$|x_0(t)| \leqq M \sup |f(t)|,$$

où la constante M ne dépend pas de la fonction $f(t)$. On en déduit, par un procédé habituel d'approximations successives, l'existence d'une solution périodique pour le système

$$\dot{x}(t) = A(t)\,x(t) + B(t)\,x(t-\tau) + f[t, x(t), x(t-\tau)],$$

où A, B, f sont périodiques par rapport à t de période $\omega > \tau$, le système linéaire correspondant n'a d'autres solutions périodiques que la solution banale et

$$|f(t, u, v) - f(t, u', v')| \leqq \alpha \{ |u - u'| + |v - v'| \},$$

α étant une constante suffisamment petite.

(1) R. BELLMAN et K. L. COOKE, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 92, n° 3, septembre 1959, p. 470-500.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations intégrales du type de Volterra dans un espace de Hilbert.* Note de M. **Roland Guy**, présentée par M. Joseph Pérès.

On étudie l'existence des solutions de l'équation intégrale

$$\text{(J)} \quad x(t) = x^0(t) + \int_{t_0}^{t} \mathcal{F}(\tau)\, x(\tau)\, d\tau$$

pour des fonctions à valeurs dans un espace de Hilbert H et pour des opérateurs non bornés à domaines dépendant du temps.

1. Le théorème spectral nous apprend que le domaine de définition d'un opérateur hermitien non borné de H est

$$(1) \qquad \left\{ x \in \mathrm{H} \,\middle|\, \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda \,\| d\mathrm{E}(\lambda)\, x \|^2 = \| \mathcal{F} x \|^2 < \infty \right\}$$

où $\mathrm{E}(\lambda)$ est la décomposition de l'unité de $\mathcal{F}$. Comme $\| x \|$ est toujours fini, il est toujours possible de trouver au moins un nombre $b_{\mathcal{F},x}$ tel que

$$(2) \qquad \| \mathcal{F} x \| \leq b_{\mathcal{F},x} \| x \|.$$

Si l'on envisage une famille $\mathcal{F}(t)$ dépendant de t variant dans un intervalle compact $\mathrm{I} \subset \mathrm{R}$, on peut écrire (2) pour tout $t \in \mathrm{I}$.

Soient $\Delta_{x(t)} \subset \mathcal{D}_{\mathcal{F}(t)}$ le domaine des valeurs de $x(t)$ pour $t \in \mathrm{I}$ et E l'ensemble des fonctions dont les domaines $\Delta_{x(t)} \subset \mathcal{D}_{\mathcal{F}(t)}$. Nous supposerons que $\mathcal{F}(t)$ satisfait aux conditions suivantes :

a. $b_{\mathcal{F}(t),x(t)}$ *est indépendant des points de* $\Delta_{x(t)}$ *mais seulement de ces points et ceci pour toute fonction de* E.

Il existe alors un plus petit nombre $\mathrm{B}_{\mathcal{F}(t),x(t)}$ tel que (2) ait lieu [1].

b. $\mathcal{F}(t)\, x(t)$ *est intégrable au sens de Bochner* [2] *pour tout* $x(t) \in \mathrm{E}$ *dans* I.

Pour $x_0 \in \mathrm{E}$ on peut envisager le procédé d'itération suivant :

$$x^{(0)}(t) = x_0(t), \qquad x^{(1)}(t) = \int_{t_0}^{t} \mathcal{F}(\tau)\, x^{(0)}(\tau)\, d\tau, \qquad \ldots.$$

Alors :

Théorème 1. — *Il suffit que* $\mathcal{F}(t)$ *satisfasse à a et b pour assurer l'existence d'une infinité d'itérés.*

Pour cela, il suffit de prouver que $\| \mathcal{F}(t)\, x^{(n)}(t) \| < \infty$. En utilisant *a* et *b* on montre facilement que

$$\| x^{(n)}(t) \| \leq \mathrm{M}_n \alpha \frac{(t - t_0)^n}{n!} < \infty \qquad \text{(si I compact)},$$

où

$$\mathrm{M}_n = \mathrm{B}_{\mathcal{F},x^{n-1}} \mathrm{B}_{\mathcal{F},x^{n-2}} \ldots \mathrm{B}_{\mathcal{F},x^{0}},$$

et

$$\alpha = \sup_{t \in I} \| x^{(0)}(t) \|,$$

alors

$$\| \mathcal{F}(t)\, x^{(n)}(t) \| \leq B_{\mathcal{F}, x^{(n)}} \| x^{(n)}(t) \| < \infty.$$

2. On envisage la suite $S_n(t) = \sum_{j=0}^{n} x^{(j)}(t)$. On a

$$\| S_n(t) \| \leq \sum_{j=0}^{n} \alpha M_j \frac{(t - t_0)^j}{j!}.$$

Si l'on peut trouver (*hypothèses c*) ([3]) *un nombre* M *tel que* $M_n < M^n$, la série précédente converge vers une fonction S (t) qui est intégrable ([4]). Alors :

THÉORÈME 2. — *Si* $\mathcal{F}(t)$ *satisfait aux conditions a, b, c et d :* $\mathcal{F}(t)$ *est fermé pour tout t dans* I, *alors :* 1° S $(t) \in \mathcal{D}_{\mathcal{F}(t)}$; 2° S (t) *est une fonction fortement et absolument continue et a une dérivée forte presque partout*; 3° *c'est une solution de* (J).

Pour 1° on remarque que d'après *a* et *c* :

$$\| \mathcal{F}(t)\, x^{(j)}(t) \| \leq B_{x^{(j)}} \| x^{(j)} \| \leq M \| x^{(j)} \|,$$

ce qui entraîne 1° par *d*. Pour 2° :

$$S(t) = x^{(0)} + \int_{t_0} \mathcal{F}(\tau) \sum_{j=0}^{\infty} x^{(j)}(\tau)\, d\tau = x^{(0)} + \int_{t_0}^{t} \alpha(\tau)\, d\tau,$$

ce qui montre que S (t) est la dérivée presque partout de $\alpha(t)$.

3° se démontre classiquement en remarquant qu'en remplaçant $x(t)$ par S (t) sous le signe somme dans (J), l'intégrale existe d'après ce qu'on vient de montrer en 1°.

THÉORÈME 3. — *La série* S (t) *est l'unique solution de* (1). La démonstration classique subsiste.

3. On peut appliquer les résultats précédents à l'existence des solutions du problème de Cauchy relativement à l'équation différentielle homogène

$$\text{(D)} \qquad \frac{dx}{dt} = \mathcal{F}(t)\, x(t).$$

Supposons que $\mathcal{F}(t)$ satisfasse à *a, b, c, d*. Si $y(t)$ est solution de (D), $y(t) \in \mathcal{D}_{\mathcal{F}(t)}$, elle est intégrable; on déduit (J) de (D) par intégration. Réciproquement, si $y(t)$ est solution de (J), par le théorème 2, c'est une fonction qui admet une dérivée forte presque partout, $y(t)$ a pour dérivée $\mathcal{F}(t)\, y(t)$ p.p. (D) $\Leftrightarrow$ (J). Par les théorèmes 2 et 3, (D) a une et une seule solution différentiable p.p. dans I.

([1]) Il est clair que *a* n'implique pas que $\mathcal{F}(t)$ est bornée sur $\mathcal{D}_{\mathcal{F},(t)}$, à moins qu'il existe

un majorant $\mathcal{B}_{\mathcal{F}(t)}$ de tous les $B_{\mathcal{F}(t),x(t)}$ $B_{\mathcal{F}(t),y(t)}$, ..., ce qui n'est possible que si

$$\Delta_{x(t)} = \Delta_{y(t)} = \ldots = \mathcal{O}_{\mathcal{F}(t)}.$$

(2) *Cf.* E. Hille, *Funct. Anal. and Sem. Groups, Ann. Math. Soc. Coll.*, 31, 2e éd., 1957, p. 78 et suiv.

(3) Cette hypothèse encore une fois n'entraîne pas que la famille $\mathcal{F}(t)$ soit bornée, pour cela, il faudrait que la réunion

$$\bigcup_{i}^{\infty} \Delta_x(i) = \mathcal{O}_{\mathcal{F}(t)}.$$

(4) *Cf.* E. Hille, *loc. cit.*, théorème 3.7.9, p. 83.

(*Université de Montréal, Département de Mathématiques.*)

PLASTICITÉ. — *Écoulement longitudinal d'un milieu plastique entre deux cylindres non circulaires.* Note de M. **Wadim Sokolovsky**, présentée par M. Albert Caquot.

Nous étudions l'écoulement longitudinal d'un milieu plastique, limité par deux cylindres rigides et rugueux; le cylindre intérieur possède une vitesse dans le sens de l'axe z, égale à W, alors que le cylindre extérieur demeure immobile.

Il est clair que les composantes de la vitesse vérifient $u = v = 0$; les composantes de la vitesse de déformation et de tension seront

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = \gamma_{xy} = 0, \qquad \sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \sigma_0, \qquad \tau_{xy} = 0.$$

La composante de la vitesse w, ainsi que les composantes restantes de la vitesse de déformation $\gamma_{zx} = \gamma_x$, $\gamma_{yz} = \gamma_y$, et de tension $\tau_{zx} = \tau_x$, $\tau_{yz} = \tau_y$ sont indépendantes de z et ne dépendent que de x, y.

Les composantes de la vitesse de déformation γ_x et γ_y s'expriment au moyen de la composante de la vitesse w de la manière suivante :

$$(1) \qquad 2\gamma_x = \frac{\partial w}{\partial x}, \qquad 2\gamma_y = \frac{\partial w}{\partial y}.$$

Les équations différentielles de l'équilibre sont particulièrement simples et se réduisent à une seule équation

$$(2) \qquad \frac{\partial \tau_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_y}{\partial y} = 0.$$

Les relations fondamentales entre les composantes de la vitesse de déformation et de tension ont la forme usuelle :

$$(3) \qquad \gamma_x = \frac{\gamma}{\tau}\tau_x, \qquad \gamma_y = \frac{\tau}{\gamma}\tau_y, \qquad \tau = \tau(\gamma),$$

ou l'on pose

$$(4) \qquad \gamma^2 = \gamma_x^2 + \gamma_y^2, \qquad \tau^2 = \tau_x^2 + \tau_y^2.$$

Les composantes de la vitesse de déformation γ_x et γ_y, d'après (1), s'expriment au moyen d'une seule fonction φ par

$$2k\gamma_x = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \qquad 2k\gamma_y = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \qquad \varphi = k(w + \text{W}),$$

alors que les composantes de tension, en vertu de (2), s'expriment au moyen d'une seule fonction ψ par

$$\tau_x = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \qquad \tau_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x},$$

où k est une constante mécanique dont le sens sera précisé ultérieurement.

Les relations fondamentales (3) conduisent maintenant au système

(5) $$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = 2k\frac{\gamma}{\tau}\tau_x, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial y} = 2k\frac{\gamma}{\tau}\tau_y, \qquad \frac{\partial\psi}{\partial x} = -\tau_y, \qquad \frac{\partial\psi}{\partial y} = \tau_x.$$

Admettons que le long des surfaces cylindriques, limitant le milieu celui-ci adhère parfaitement aux parois; on aura alors la condition frontière ci-après

(6) $$\psi = -\text{W}, \quad \varphi = 0 \quad \text{ou} \quad \psi = 0, \quad \varphi = k\text{W}.$$

Exprimons τ_x et τ_y au moyen du module τ du vecteur, tension tangentielle, et de l'angle θ que fait ce vecteur avec l'axe x tel que

$$\tau_x = \tau\cos\theta, \qquad \tau_y = \tau\sin\theta.$$

Faisons un changement de variables avec les formules de transformation habituelles, et regardons désormais φ et ψ comme variables indépendantes, et x et y comme inconnues. Le système (5) prend alors la forme

(7) $$\frac{\partial x}{\partial\varphi} = \frac{\cos\theta}{2k\gamma}, \qquad \frac{\partial y}{\partial\varphi} = \frac{\sin\theta}{2k\theta}, \qquad \frac{\partial x}{\partial\psi} = -\frac{\sin\theta}{\tau}, \qquad \frac{\partial y}{\partial\psi} = \frac{\cos\theta}{\tau}.$$

Ceci étant, bornons-nous à l'examen de la relation non linéaire

(8) $$\tau = \frac{2k\gamma}{\sqrt{1+(2m\gamma)^2}}$$

qui dépend de deux constantes mécaniques k et m, et qui, pour $m = 0$, se réduit à la relation linéaire

$$\tau = 2k\gamma.$$

Introduisons maintenant, à côté de τ, la variable t au moyen des formules

$$\tau = \frac{t}{1+\left(\frac{mt}{2k}\right)^2}, \qquad t = \frac{2\tau}{1+\sqrt{1+\left(\frac{m\tau}{k}\right)^2}}.$$

Utilisons les quantités complexes

$$z = x+iy, \qquad \omega = \varphi + i\psi, \qquad \text{T} = \frac{e^{i\theta}}{t},$$

ainsi que leurs conjuguées qui sont notées $\bar{z}$, $\bar{\omega}$ et $\bar{\text{T}}$.

Il est aisé de voir que le système d'équations (7) prend la forme

$$\frac{\partial z}{\partial\omega} = \text{T}, \qquad \frac{\partial z}{\partial\bar{\omega}} = -\left(\frac{m}{2k}\right)^2\frac{1}{\bar{\text{T}}}.$$

Il s'ensuit immédiatement que :

(9) $$dz = \text{T}\,d\omega - \left(\frac{m}{2k}\right)^2\frac{d\bar{\omega}}{\bar{\text{T}}}$$

et aussi que

$$\frac{1}{\text{T}}\frac{\partial\text{T}}{\partial\bar{\omega}} = \left(\frac{mt}{2k}\right)^2\frac{1}{\bar{\text{T}}}\frac{\partial\bar{\text{T}}}{\partial\omega}.$$

Comme la variable t est réelle et comprise entre $0 \leq t \leq 2k/m$, il en résulte

$$\frac{\partial T}{\partial \bar{\omega}} = 0.$$

Cela montre que T est une fonction analytique arbitraire de ω, telle que

$$(10) \qquad \frac{e^{i\theta}}{t} = T = T(\omega).$$

Notons que pour $m = 0$, (9) devient

$$dz = T\, d\omega,$$

alors que (10) donne

$$\frac{e^{i\theta}}{\tau} = T = T(\omega).$$

A côté de la variable complexe z, il est commode d'introduire encore la variable complexe ζ, définie par

$$\zeta = \zeta(\omega), \qquad d\zeta = T\, d\omega.$$

Ainsi, le champ des tensions dans le plan z correspond au champ des tensions du plan ζ, qui se crée pour $m = 0$.

Notons enfin que (9) peut être ramené à la forme

$$(11) \qquad dz = \frac{d\omega}{d\zeta}\, d\omega - \left(\frac{m}{2k}\right)^2 \frac{d\bar{\zeta}}{d\bar{\omega}}\, d\bar{\omega} = d\zeta - \left(\frac{m}{2k}\right)^2 \left(\frac{d\bar{\omega}}{d\bar{\zeta}}\right)^2 d\zeta,$$

alors que (10) se transcrit comme suit :

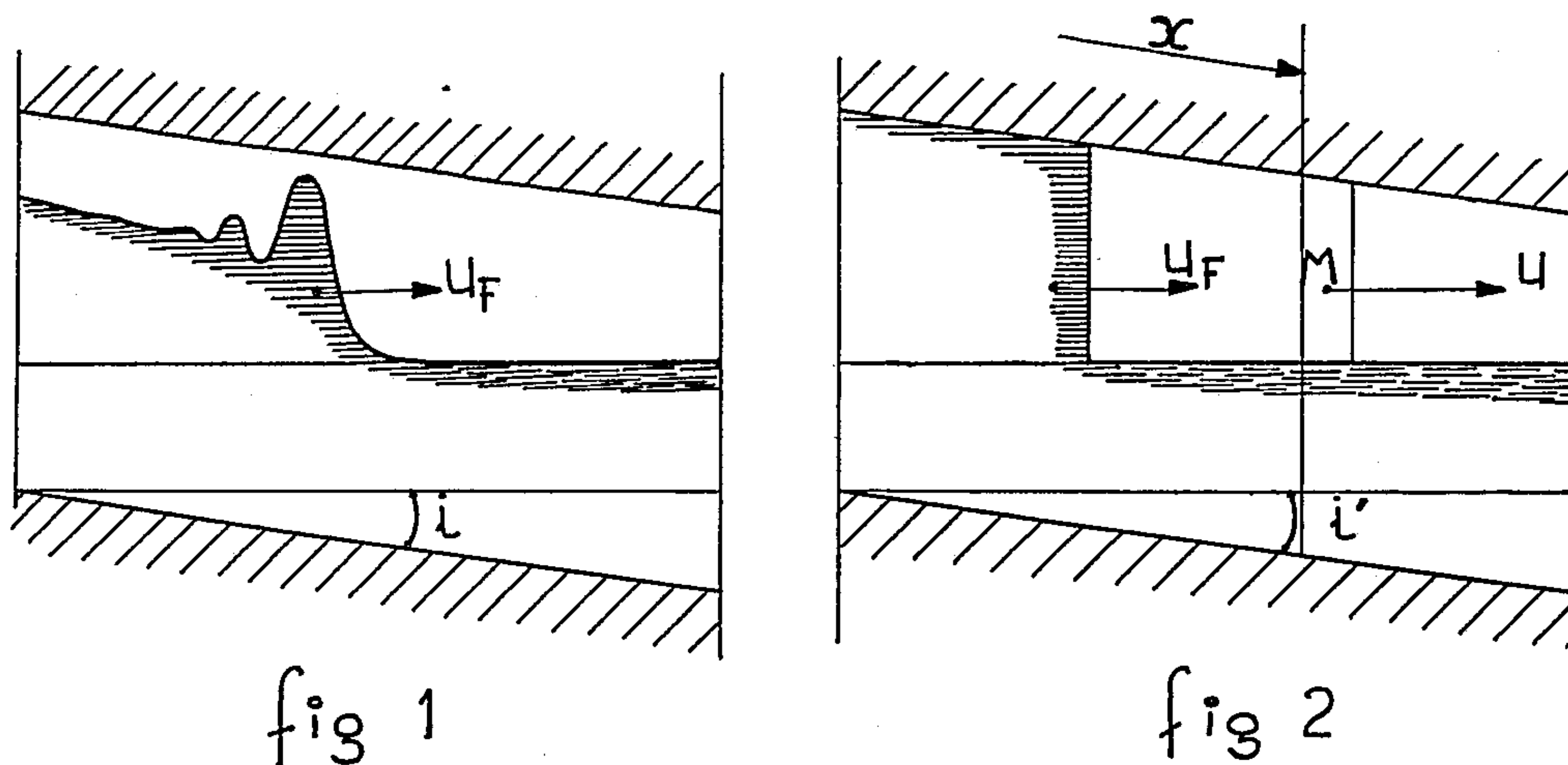
$$(12) \qquad \frac{e^{i\theta}}{t} = \frac{d\zeta}{d\omega}.$$

Les équations ci-dessus permettent de trouver la solution du problème d'écoulement longitudinal d'une masse plastique entre deux cylindres rugueux lorsque la solution du même problème pour $m = 0$ est connue.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides de la Faculté des Sciences de Grenoble.)

HYDRAULIQUE. — *Sur les phénomènes de propagation d'une onde de choc dans une galerie de fuite d'usine hydroélectrique souterraine.* Note de M. **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

A la suite d'une manœuvre d'ouverture en amont, d'une galerie de fuite (prise de charge de l'usine), il se produit une intumescence qui peut, dans certaines conditions, mettre en charge, une fraction de la galerie ou même la totalité de cette dernière.



Le phénomène de propagation d'onde est alors beaucoup plus complexe que dans le cas d'un canal ouvert. Il se produit des phénomènes pneumatiques qui perturbent profondément l'évolution de l'intumescence (*fig.* 1).

L'influence de l'air se manifeste en particulier, soit par la formation de bulles emprisonnées par les ondulations de la surface liquide, soit par l'effort du vent sur le plan d'eau immobile à l'aval de l'intumescence et enfin par les ondes de choc transmises à la masse d'air située au-dessus du niveau initial.

Nous nous sommes intéressé dans la présente Note, au phénomène d'onde de choc dans l'air. Pour nous permettre une étude théorique, nous avons été dans l'obligation de schématiser le problème aboutissant aux hypothèses suivantes :

a. le front de l'intumescence occupe toute la fraction de section initiale libre (*fig.* 2);

b. nous négligeons l'action de l'air sur la masse d'eau. Nous sommes ainsi ramené au problème d'un piston se déplaçant dans un tube.

Soit x l'abscisse définissant la position d'une section, s la surface de la section, p la pression en un point, u la vitesse des molécules, ρ la masse spécifique, v le volume spécifique.

Nous supposerons, que le mouvement se fait par tranche et que la section

offerte au passage de l'air ne varie que lentement avec x. Si le phénomène de compression est adiabatique. les valeurs p et ρ en un point obéissent à l'équation

(1) $$\frac{p}{\rho^{\gamma}} = \text{Cte}.$$

L'équation de continuité nous fournit une seconde équation

(2) $$\frac{\partial \rho}{\partial t} + u\frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho\frac{\partial u}{\partial x} + \rho\frac{u}{s}\frac{\partial s}{\partial x} = 0.$$

Enfin, l'application du principe de d'Alembert conduit à l'équation dynamique

(3) $$\rho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x}\right) = -\frac{\partial p}{\partial x} - \rho k u^2,$$

k étant un coefficient approprié de perte de charge.

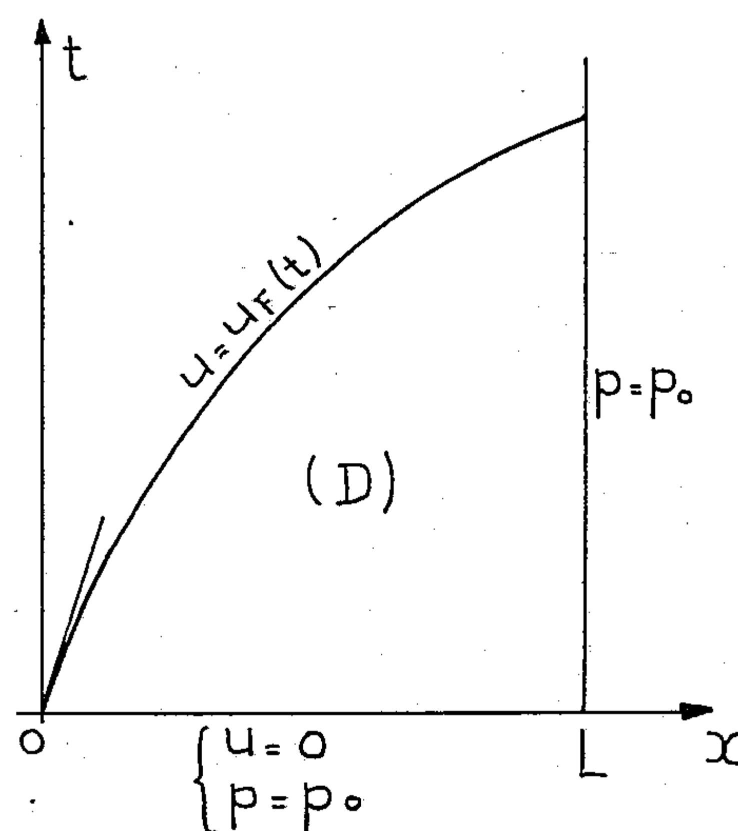


Fig. 3.

Le système constitué par les équations (1), (2) et (3) permet en principe de déterminer les solutions $u\ (x, t)$ et $p\ (x, t)$ dans le domaine $\mathrm{D}(x.\ t)$ compte tenu des conditions aux frontières.

Le domaine D est délimité par les droites $t = 0$, $x = \mathrm{L}$ et la représentation $t\ (x_{\mathrm{F}})$ de la loi de déplacement du front d'onde dont on supposera connue la vitesse $u_{\mathrm{F}}\ (t)$.

A l'aval de la galerie, le débouché se fait à la pression atmosphérique. Les conditions aux limites sont donc :

$$t = 0, \quad u = 0, \quad p = p_0,$$
$$x = \mathrm{L}, \quad p = p_0,$$
$$x = x_{\mathrm{F}}, \quad u = u_{\mathrm{F}}(t).$$

La considération des conditions physiques permet de simplifier grande-

ment la résolution du système. L'onde de choc sera faible et par conséquent, les variations de pression resteront petites devant la valeur de la pression atmosphérique. On peut donc linéariser les équations en ce qui concerne p et ρ.

Les pressions exprimées en hauteur d'air s'écrivent

$$p = \rho g (H_0 + h).$$

Nous obtenons ainsi

$$\frac{\partial h}{H_0 + h} = \gamma \frac{\partial \rho}{\rho} \qquad \text{ou} \qquad \frac{\partial h}{H_0} = \gamma \frac{\partial \rho}{\rho},$$

puisque $h \ll H_0$ et après transformation, le système d'équations devient

$$\frac{\partial h}{\partial t} + u \frac{\partial h}{\partial x} + \gamma H_0 \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{u}{s} \frac{ds}{dx} \right) = 0,$$
$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + k u^2 = - g \frac{\partial h}{\partial x}.$$

Ce système d'équations aux dérivées partielles est de type hyperbolique semblable à ceux rencontrés dans les problèmes de coup de bélier ou d'intumescence, la seule différence étant dans la définition du domaine D.

Nous avons envisagé d'abord la recherche d'une solution par la méthode des caractéristiques traitée numériquement à l'aide de la machine électromagnétique I. B. M. de l'Institut de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse.

Dans une prochaine publication, nous donnerons le détail de la méthode employée et les résultats obtenus.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Modèle réduit pour mesurer les pressions sous une semelle de fondation posée sur argile non saturée.* Note de MM. **Jean Biarez** et **Gerhard Scheuch**, présentée par M. Albert Caquot.

Le calcul des dimensions d'une semelle de fondation dépend de la répartition des pressions provenant des caractéristiques mécaniques de l'ensemble sol-fondation. L'importance de ce sujet a conduit de nombreux auteurs à des études théoriques [*cf.* (1) et (2)], mais nous ne connaissons que peu de contrôles expérimentaux, et aucun sur les argiles non saturées.

Nous avons utilisé une cuve de $1 \times 0{,}70 \times 0{,}60$ m pour des semelles de fondations de 40 cm de long sur 6 cm de large et une cuve de $0{,}40 \times 0{,}30 \times 0{,}30$ m pour des semelles de 25×4 cm. Le sol était une argile ayant une « limite de liquidité » de 99 et une limite de plasticité de 28. La « densité sèche » de $1{,}33 \pm 0{,}02$ t/m^3 a été réalisée à l'aide d'une dame Proctor avec une énergie de 3 kg/cm^3. Le « degré de saturation » en eau était de 63 % pour la première cuve et de 97 % pour la seconde. La principale difficulté consiste en la réalisation d'un matériau homogène et isotrope. Les mesures de densité précédentes ont indiqué une bonne homogénéité; des « essais triaxiaux » dans les trois directions de la cuve laissent penser que la résistance mécanique varie de moins de 10 %. Les deux argiles ont une cohésion de 1 kg/cm^2; l'angle de frottement est de 22° pour la première cuve et voisin de 0° pour la seconde.

Pour mesurer les contraintes sous la semelle, il faut des appareils qui ne perturbent pas les caractéristiques sol-fondation et qui ne présentent, en particulier, aucune variation de volume s'ils sont placés à la surface de contact.

Après avoir essayé la méthode des strain-gages sur la face supérieure de la semelle en acier, et des chargements sur plaques autonomes, nous avons préféré des dynamomètres à friction situés entre la semelle et des petites plaques posées sur le sol dont l'ensemble a la même surface que la semelle.

Ces appareils sont formés de trois tirettes en métal inoxydable de 1 cm de large et de 0,05 cm d'épaisseur. La précision qu'on peut escompter en moyenne est de 3 % sur les pressions.

Nous donnons ici des résultats sur l'argile peu saturée juste après nivellement du sol et sur l'argile quasi saturée, les semelles étant chargées au centre.

On appelle E et E′ les modules d'élasticité de la semelle et du sol, ce dernier étant mesuré par des essais de plaques rigides.

La pression moyenne utilisée est de 0,4 kg/cm^2 dans le premier cas et de 0,7 kg/cm^2 dans le deuxième, c'est-à-dire 1/20e et 1/15e de la pression théorique qui provoque l'état d'équilibre limite selon M. Caquot.

Les nombres indiqués dans les deux dernières colonnes du tableau suivant sont le rapport entre la pression mesurée et la pression moyenne. Il s'agit de la pression moyenne sur une longueur de 3 $l/10$ au centre et de $l/10$ au bord, l étant la longueur totale de la plaque, de hauteur h.

	h (cm).	$\frac{h}{l}$.	$\frac{E}{E'}\left(\frac{h}{l}\right)^3$.	Centre.	Bord.
$S = 63\%$, $l = 40$ cm, $\frac{p_{\text{moyenne}}}{p_{\text{limite}}} = \frac{1}{20}$, $\frac{E}{E'} = 0,7.10^4$	4	0,1	7	0,42	3,5
	3	0,075	3	1	2,2
	2	0,05	1	2	0,8
	1	0,025	0,1	2,5	0,7
$S = 97\%$, $l = 25$ cm, $\frac{p_{\text{moyenne}}}{p_{\text{limite}}} = \frac{1}{15}$, $\frac{E}{E'} = 3,5.10^4$	4	0,16	143	0,7	1,4
	1	0,04	2	1,1	0,8

En bon accord avec les données qualitatives des théories usuelles, on obtient, pour la poutre peu déformable $E(h/l)^3 = 21.10^2$ kg/cm², des pressions plus grandes sur les bords ($l/11$) qu'au centre; par contre, pour la poutre la plus déformable $E(h/l)^3 = 0,3.10^2$ kg/cm², on obtient au bord ($l/7$) une pression plus petite qu'au centre ($3l/11$).

Lors du premier essai, il existait, sous une des plaques, des pressions doubles de la moyenne du centre; ceci pouvait provenir, soit d'une hétérogénéité du sol, soit d'une dénivellation de quelques centièmes de millimètres; après l'action d'une forte surcharge (9,6 kg/cm²) sur la plaque rigide, cette anomalie est disparue, ce qui nous laisse supposer qu'il s'agit d'une dénivellation. Il est donc important de noter que si l'état de surface sol-fondation n'est pas parfait, on obtient des anomalies très importantes. Par ailleurs, la déformation plastique aux extrémités, provoquée par la forte surcharge, conduit à un affaiblissement des pressions sur le bord de la plaque lors des essais suivants.

Pour l'argile presque saturée et la poutre de 25 cm, nous avons mis en évidence des différences beaucoup moins grandes entre le centre et les bords, tant pour la semelle la plus rigide ($h = 4$ cm) que la plus souple ($h = 1$ cm).

Il serait évidemment utile de trouver un facteur sans dimensions pour comparer ces essais; si l'on néglige le carré du coefficient de Poisson, le calcul fait intervenir un terme en $(E/E')(h/l)^3$ où interviennent les coefficients d'élasticité des deux milieux, l'épaisseur et la longueur de la poutre; en fait, cette étude est en cours ainsi que de nombreux essais qui utiliseront le modèle réduit précédent, ces similitudes ne pouvant être envisagées que pour un rapport constant de la pression moyenne d'utilisation par rapport à la pression limite.

Conclusion. — Si l'on compare aux calculs usuels, on remarque que les expériences donnent des répartitions de contraintes du même type, mais il semble que les contraintes soient plus fortes aux extrémités des poutres rigides.

(1) H. BOROWICKA, *Proc. Ist Int. Conf. Soil. Mech. Found. Eng.*, Cambridge (Mass.), 2, p. 144-149.

(2) J. OHDE, *Der Bauingenieur*, n° 23, Springer, Berlin, 1942, p. 99 et 122.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides de la Faculté des Sciences de Grenoble.)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Quelques propriétés des jets de la couronne solaire, observées en lumière blanche.* Note (*) de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

Les grands jets de lumière blanche de la couronne peuvent persister plusieurs mois au-dessus des centres actifs de la chromosphère et de certaines protubérances. On les observe jusqu'au voisinage du pôle et ils coïncident généralement avec les émissions radioélectriques centimétriques.

L'observation des éclipses avait révélé que la couronne solaire est agrémentée de grands jets radiaux dont on peut suivre l'éclat lentement décroissant jusqu'à plusieurs dizaines de minutes du bord solaire. On attribue ces jets à des concentrations d'électrons qui diffusent la lumière.

Je peux maintenant déceler de tels jets sans éclipse, jusqu'à 35′ du bord solaire, grâce à un instrument nouveau adapté sur un coronographe de montagne ([1]). Le procédé permit à M. J.-L. Leroy de relever des observations au Pic du Midi, en novembre dernier, pendant 7 jours.

Un autre instrument permet d'étudier la couronne blanche à moins grande hauteur mais plus fréquemment, parce que dans un observatoire ordinaire au niveau de la mer ([2]). Cet appareil a donné à l'Observatoire de Meudon, en août et en septembre dernier, 22 observations de la couronne ([3]).

Persistance des grands jets. — Les relevés précédents permirent d'identifier de grandes extensions coronales pendant plusieurs journées successives et de les reconnaître alternativement aux bords Est et Ouest durant plusieurs rotations solaires. La figure 2 montre un jet découvert à Meudon le 31 août 1959 au bord Est et reconnu 12 jours plus tard au bord Ouest.

Une concentration brillante de latitude élevée fut vue à Meudon au bord Est les 26 et 27 août, puis au bord Ouest les 11 et 12 septembre; elle représente la base d'un grand jet qui fut retrouvé au Pic du Midi par M. Leroy, après deux rotations solaires, et suivi sous forme d'un panache effilé sur 1 500 000 km.

Cette colonne lumineuse persistante présentait à sa base une ionisation suffisante pour donner naissance à des émissions monochromatiques 5 403 et 6 374 Å que j'ai photographiées en octobre avec les filtres polarisants installés au Pic du Midi.

Ces observations nous apprennent que les grandes extensions verticales dans la couronne ne sont pas éphémères; elles semblent naître, se développer et disparaître dans leur ensemble assez lentement, d'une façon qu'on peut rapprocher de l'évolution des centres actifs. S'il s'agit d'éjections, il faut qu'elles soient constamment renouvelées, pendant plusieurs mois consécutifs.

Rotation des grands jets. — Huit concentrations lumineuses de la couronne ont été identifiées vers 70 000 km au-dessus des bords Est et Ouest alter-

nativement. Les points de la figure 3 donnent leur vitesse de rotation journalière en fonction de leurs latitudes. Le trait plein figure la rotation des émissions monochromatiques de la basse couronne ([4]), laquelle est voisine de celle de la photosphère. La concordance prouve que les structures

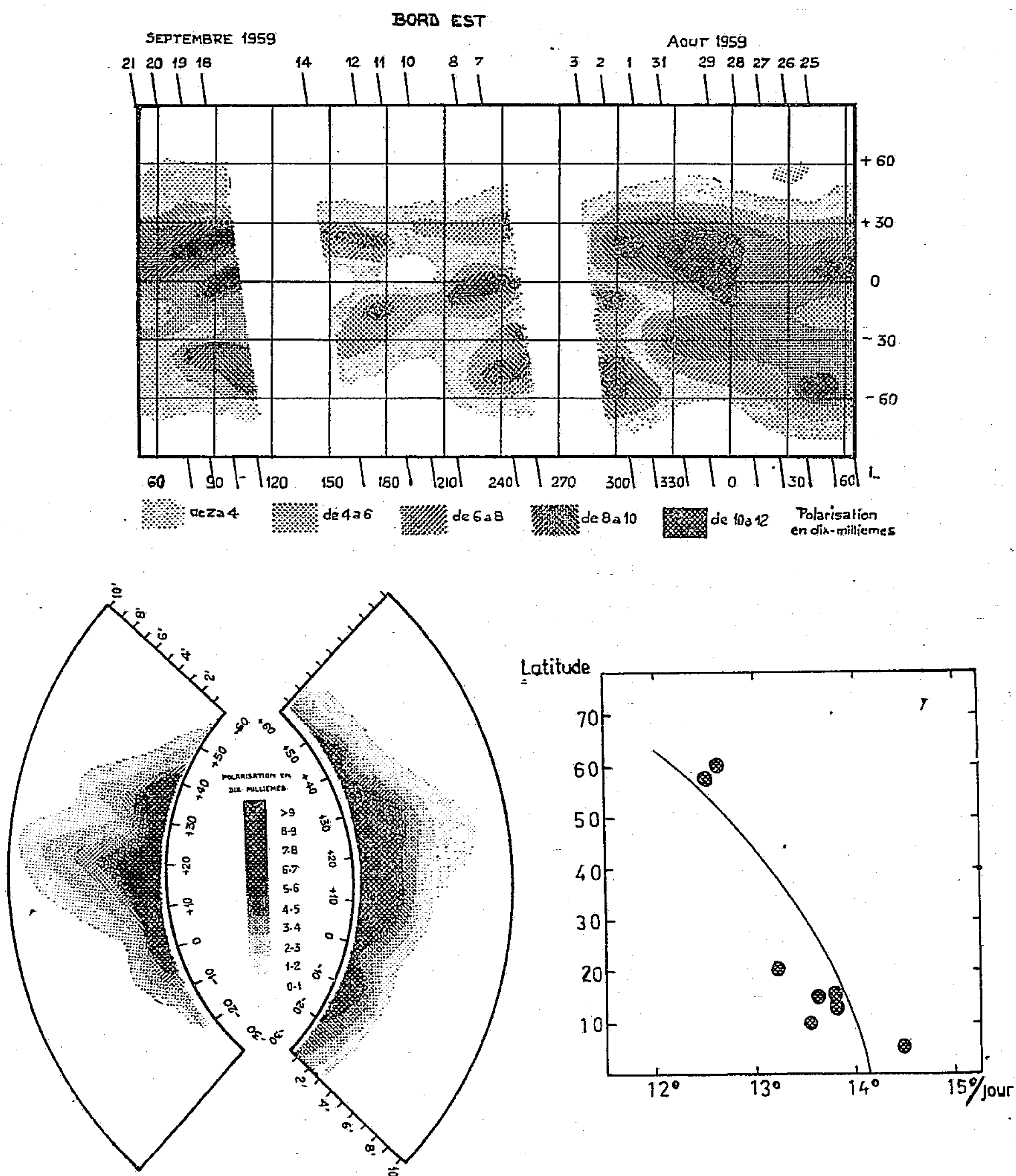


Fig. 1. — Carte héliographique de la basse couronne en lumière blanche au bord Est.

Fig. 2. — Passage d'un jet élevé au bord Est le 31 août 1959 et au bord Ouest le 12 septembre 1959.

Fig. 3. — Angle de rotation journalière des jets de la couronne en lumière blanche en fonction de la latitude.

coronales en lumière blanche se comportent à leur base comme les illuminations monochromatiques et sont solidaires de la rotation différentielle de la photosphère.

Au-dessus de ces formations basses, les jets élevés demeurent très longtemps avec le même aspect; ils échappent donc aux lois de la gravitation qui devrait les déformer considérablement. Ils sont probablement maintenus aux mêmes emplacements par des forces beaucoup plus grandes, telles que celles résultant de champs magnétiques.

Association avec les phénomènes chromosphériques. — Les mesures relevées à la base de la couronne aux bords Est et Ouest ont été reportées sur des cartes héliographiques (*fig.* 1). En comparant les documents précédents aux planisphères de la chromosphère, on remarque que les concentrations coronales les plus brillantes accompagnent généralement les centres actifs importants et persistants de la surface; elles semblent surmonter les taches et les facules.

D'autres régions coronales se trouvent quelquefois associées à des protubérances isolées, qu'elles enveloppent et dominent probablement de leurs jets. La couronne se manifeste jusqu'à des latitudes plus élevées que celles des centres actifs, et des élancements s'observent jusqu'aux pôles; ces formations ne correspondant à aucun détail chromosphérique.

Association avec les émissions radioélectriques. — Les jets de la couronne blanche semblent coïncider avec les régions émettant de façon continue la radiation 3 cm, telles qu'elles sont décelées avec l'interféromètre de Nançay. Ces émissions radioélectriques prennent probablement naissance dans la haute chromosphère, principalement au-dessus des taches. Toutefois on relève au bord Est le 2 septembre 1959 une structure coronale très brillante, surmontée d'un jet très élevé [([3]), *fig.*] qui ne coïncide avec aucune émission 3 cm. Cette formation est associée à une protubérance, et à des facules faibles dépourvues de taches importantes.

(*) Séance du 9 décembre 1959.

([1]) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 42.

([2]) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3590.

([3]) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2273.

([4]) M. Trellis, Suppl. *Ann. Astroph.*, 1956.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'interprétation de la Mécanique quantique. Cas de présence d'un champ électromagnétique.* Note (*) de M. **Assène Datzeff**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans quatre Notes précédentes [1], [2], [3], [4], nous avons développé un nouveau point de vue sur l'interprétation de la Mécanique quantique, en partant de l'idée suivante.

Le champ U (x, y, z) se compose d'éléments ou particules AS qui peuvent se grouper en formations Φ temporaires ou durables. Chaque microcorpuscule μ (électron, etc.) se compose aussi des particules AS. Il peut se trouver en états stationnaires A_k d'énergie constante E_k $(k = 1, 2, \ldots)$. Le corpuscule μ grâce aux fluctuations des Φ_k et des AS possède un mouvement compliqué non classique, qui peut être décrit par une fonction de distribution $w(x, y, z) \geqq 0$. En se basant sur les conditions imposées sur w [2], nous avons ramené l'étude de w à la fonction $f(x, y, z)$, $|f|^2 = w$. Nous avons montré que f doit satisfaire à une équation différentielle du type de Sturm-Liouville, en arrivant finalement à l'équation de probabilité

$$\Delta f + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U) f = 0, \tag{1}$$

identique à l'équation d'amplitude de Schrödinger.

Nous allons ici généraliser ces résultats pour le cas d'existence d'un champ électromagnétique, donné par les potentiels $\vec{A}$, φ, μ étant un corpuscule électrisé de charge e et de masse m (par exemple un électron). On a, d'après l'électrodynamique, les relations

$$E = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + e\varphi, \qquad \vec{v} = \frac{1}{m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right). \tag{2}$$

Toutes les considérations physiques qui ont été faites à propos de l'équation (1) conservent ici aussi leur validité. Évidemment, si $\vec{A} = 0$, on doit retomber sur l'équation (1) où U est remplacé par $U_0 = U + e\varphi$. On est en droit d'attendre ici que la description probabiliste du mouvement stationnaire de l'électron serait donné par une équation du type de Sturm-Liouville plus générale que (1) et qui, dans le cas linéaire $(-\infty \leqq x \leqq \infty)$, aurait la forme

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + a_1 \frac{df}{dx} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0) + a_2\right] f = 0, \tag{3}$$

où $U_0 = U + e\varphi$. Les coefficients a_1, a_2 sont des fonctions inconnues de x en général complexes, par l'intermédiaire des potentiels $\vec{A}$, φ. a_1, a_2 peuvent être déterminées à l'aide des conditions de départ données en [2], parmi

lesquelles figurent les deux conditions suivantes nécessaires ici :

(A) En cas de potentiels constants (mouvement uniforme) on doit avoir $|f|^2 = C_1/\rho$ (C_1, constante).

(B) Si $\hbar \to 0$ on doit trouver comme conséquence de (3) le mouvement classique de μ (principe de correspondance), donc les relations (2) aussi.

D'après (A), l'équation (3) doit admettre une solution de la forme $f = \exp i\beta$, avec β réel. Il s'ensuit qu'on doit avoir $a_1 = ia_0$, a_0 réel. Afin de prendre en considération la condition (B), effectuons en (3) la substitution

$$f(x) = F(x) \exp\left[-\frac{i}{2}\int^x a_1(\xi)\,d\xi\right].$$

On trouve

$$\frac{d^2F}{dx^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0) + a_2 - \frac{i}{2}a'_0 + \frac{1}{4}a_0^2\right]F = 0. \tag{4}$$

Les équations (3) et (4) ont les mêmes valeurs propres puisque les fonctions F et f s'annulent simultanément pour $x = \pm\infty$. D'un autre côté la densité relative des valeurs propres E_n de (1) tend vers zéro pour des valeurs de E_n grandes, c'est-à-dire $(E_n - E_{n-1})/E_n \to 0$ si $|E_n| \to \infty$. La même propriété existe pour $|E_n|$ finie si $\hbar \to 0$ (cas classique). Pour qu'elle soit vraie également pour l'équation (4) (afin de satisfaire au principe de correspondance) $\hbar^2$ doit figurer comme diviseur des trois derniers membres en (4), c'est-à-dire on doit remplacer les a_2, a_0^2, a'_0 respectivement par $a_2/\hbar^2$, $a_0^2/\hbar^2$, $a'_0/\hbar$ (cette dernière pour raison de dimensions). Puis en retournant à la fonction f, on aura au lieu de (3)

$$\frac{d^2f}{dx^2} + \frac{ia_0}{\hbar}\frac{df}{dx} + \frac{1}{\hbar^2}[2m(E - U_0) + a_2]f = 0. \tag{5}$$

Effectuons dans (5) la substitution $f = \exp(iS/\hbar)$ et remplaçons dans le résultat la fonction S par le développement $S = \sum_n (i\hbar)^n S_n$ en s'arrêtant aux deux premières approximations S_0, S_1. On aura ainsi deux égalités, d'où l'on trouve tout de suite

$$S'_0 = -\frac{a_0}{2} \pm \sqrt{\frac{a_0^2}{4} + 2m(E - U_0) + a_2}, \qquad S'_1 = \frac{S''_0}{2S'_0 + a_0}. \tag{6}$$

D'ici on aura $S_0(x)$ et $S_1(x)$ par intégration, et la dernière substitution pour f donnera

$$f = \exp\left(\frac{iS_0}{\hbar} - S_1\right), \qquad \rho = |f|^2 = \exp(-2S_1) = \frac{C_1 m}{\sqrt{2m(E - U_0)}}. \tag{7}$$

La dernière égalité dans (7) sera remplie si le numérateur dans S'_1 (6) est remplacé par $S''_0 + a'_0/2$ [cela est équivalent à l'addition du membre $ia'_0 f/2\hbar$ à la partie gauche de (5)] et si d'un autre côté la fonction inconnue a_2 dans S'_0 (6) est remplacée par $-a_0^2/4$. En effectuant les opérations indi-

quées, on aura de (7), (6) :

$$f = \frac{\exp \frac{i}{\hbar}\left[-\frac{a_0}{2} \pm \int^x \sqrt{2m(E - U_0)}\, dx \right]}{\sqrt[4]{2m(E - U_0)}}. \tag{8}$$

Les formules (8), (2), (7) donnent

$$|f|^2 = \frac{C_1}{\varphi}, \qquad m\varphi = p_x - \frac{eA_x}{c} = S'_0 + \frac{a_0}{2}. \tag{9}$$

Pour $A_x = 0$ on doit avoir $a_0 = 0$, de façon que $S'_0 = p_x$, c'est-à-dire $a_0 = -2eA_x/c$. En remplaçant les valeurs trouvées de a_0, a_2 dans (5) et en effectuant des petites transformations, on lui donne facilement la forme

$$\left(\frac{d}{dx} - \frac{ie}{c\hbar} A_x\right)^2 f + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0 - e\varphi) f = 0 \tag{10}$$

qui est l'équation de probabilité cherchée, l'équation connue d'amplitude de Schrödinger. Sa généralisation pour le cas de deux et de trois dimensions, ainsi que pour le cas de fonction f dépendant de t aussi, peut être faite immédiatement, comme cela a été fait dans ([2]) à propos de l'équation (1).

(*) Séance du 9 décembre 1959.
([1]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1502.
([2]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1670.
([3]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1812.
([4]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1565.

THERMOCINÉTIQUE. — *Transfert de chaleur par liquides entraînés dans un écoulement gazeux turbulent (étude expérimentale).* Note (*) de MM. **Paul Perroud, Alain de La Harpe** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

On a vérifié expérimentalement la validité de l'analyse théorique établie dans une Note précédente ([3]).

L'introduction d'un faible volume de liquide dans un écoulement gazeux turbulent utilisé comme fluide réfrigérant permet une amélioration considérable des coefficients d'échanges thermiques superficiels qu'on aurait si le gaz était employé seul (nous avons obtenu un facteur d'amélioration supérieur à 10). Le mélange gaz-liquide a une capacité calorifique élevée car on bénéficie de la chaleur latente de vaporisation du liquide ([1]), ([2]).

Quand l'écoulement du mélange gaz-liquide est astreint à se faire dans un tube de diamètre petit par rapport à sa longueur, nous avons observé, en régime turbulent établi, deux modes distincts d'écoulement selon que le liquide mouille ou ne mouille pas la paroi. Dans le premier cas (cas de l'eau au contact d'une paroi métallique par exemple), une partie du liquide s'écoule le long de la paroi dans un espace annulaire très mince tandis que dans le centre circulent le reste du liquide sous forme de gouttelettes et le gaz. Dans le deuxième cas, on obtient un véritable brouillard qui se conserve tout le long du tube sans qu'il y ait formation de film liquide sur la paroi; c'est le cas du mercure dont l'emploi a été suggéré ([1]).

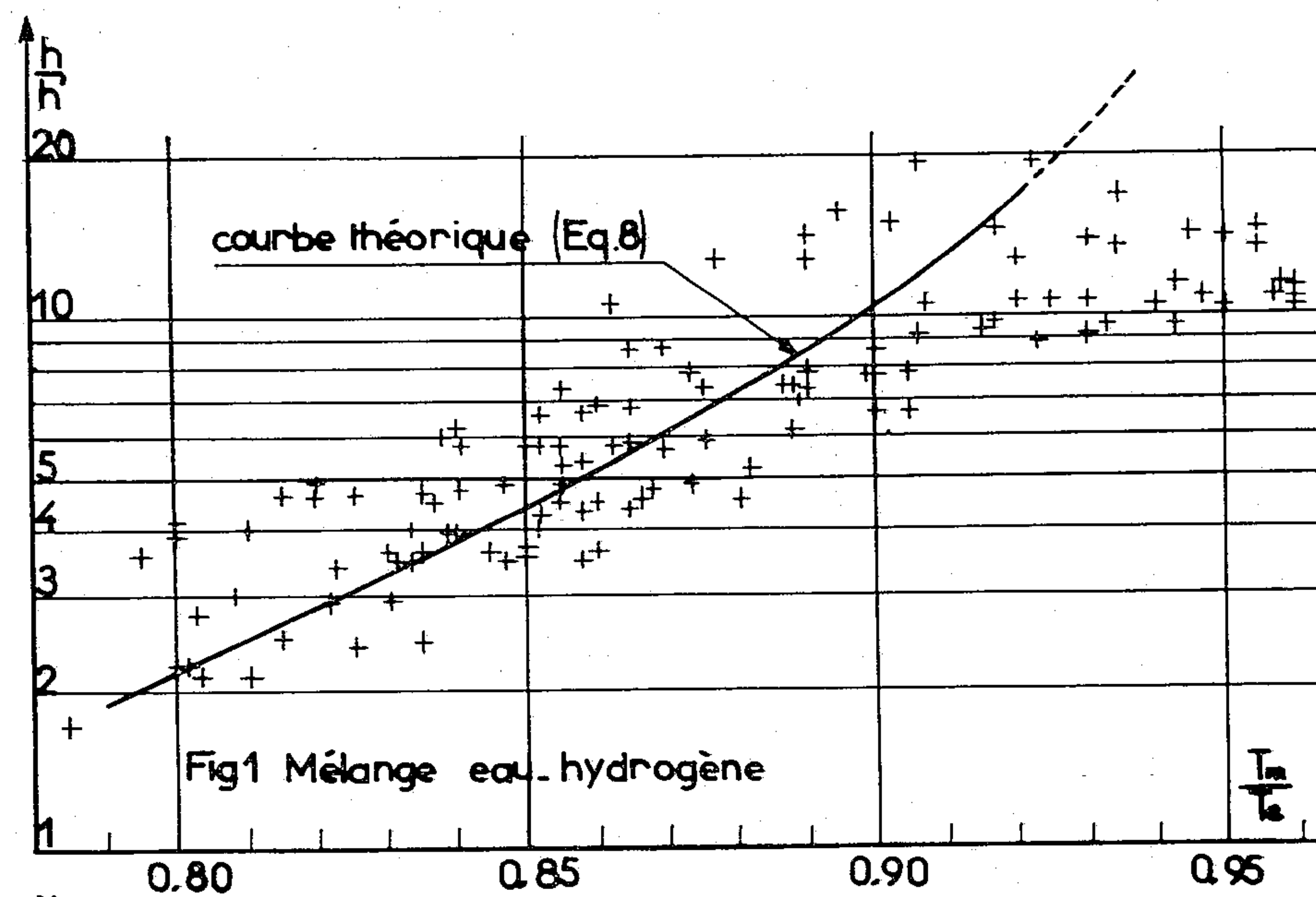
Les phénomènes d'échanges thermiques sont intimement liés à ces deux modes d'écoulement. La présence d'un film liquide, de meilleure conductibilité thermique que le gaz et adhérant à la paroi, permet en effet l'évaporation intense du liquide dans le gaz.

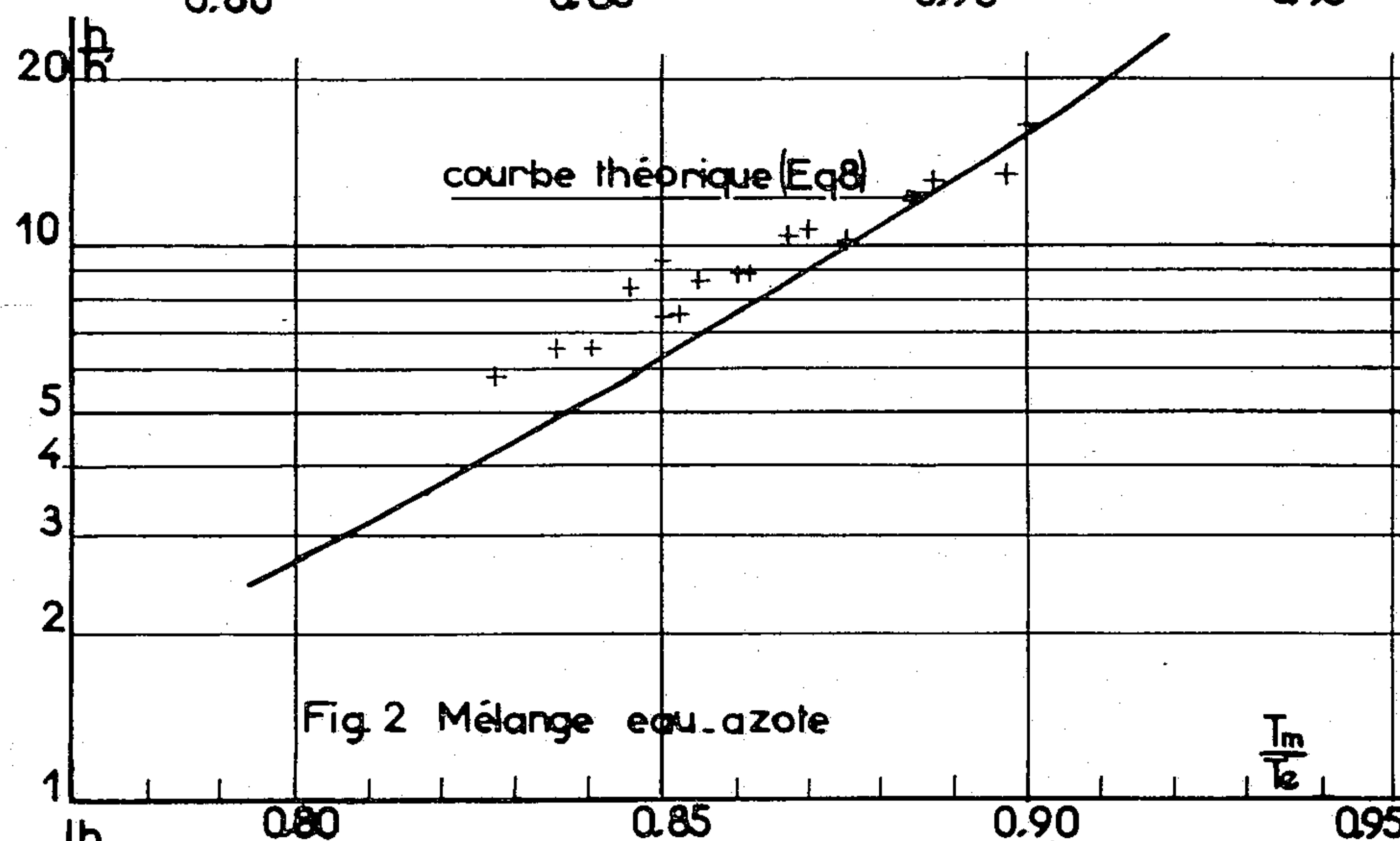
Dans une Note précédente ([3]), à laquelle on se réfère pour les notations, nous avons analysé théoriquement le phénomène et avons établi l'équation (8)

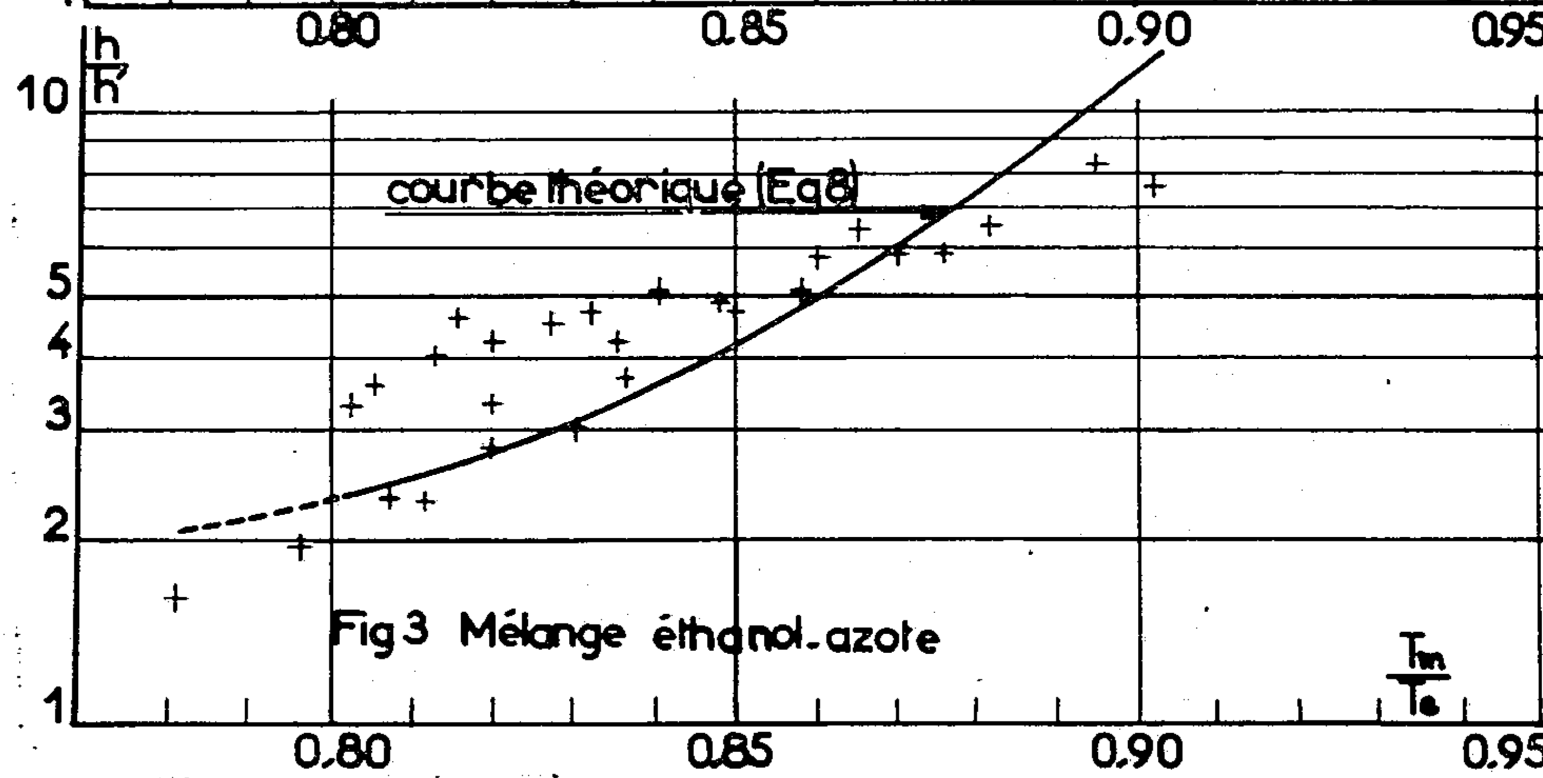
$$\frac{h}{h'} = x\left[1 + \left(\frac{\delta}{\alpha}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{L}{C_p} \frac{M_l}{M_g} \left(\frac{P}{(P-\Pi)^2} \frac{d\Pi}{dt}\right)_{t_m}\right].$$

Les études expérimentales ont été effectuées avec les mélanges suivants : hydrogène-eau, azote-eau et azote-éthanol introduits dans un tube d'acier inoxydable de 4 mm de diamètre intérieur chauffé électriquement sur une longueur de 320 mm. Nous avons fait varier le débit de gaz (Reynolds jusqu'à 50 000), le rapport débit en masse liquide/débit en masse gaz (jusqu'à 15), la pression totale (jusqu'à 10 kg/cm²), les températures (jusqu'à l'ébullition), et la puissance spécifique pour laquelle nous nous sommes limités à 250 W/cm².

L'hypothèse d'un gaz saturé en tout point en vapeur du liquide ([3])


h/h'
20
10
5
4
3
2
1
courbe théorique (Eq.8)
Fig 1 Mélange eau_hydrogène
Tm/Te
0.80
0.85
0.90
0.95


h/h'
20
10
5
4
3
2
1
courbe théorique (Eq8)
Fig. 2 Mélange eau_azote
Tm/Te
0.80
0.85
0.90
0.95


h/h'
10
5
4
3
2
1
courbe théorique (Eq8)
Fig 3 Mélange éthanol_azote
Tm/Te
0.80
0.85
0.90
0.95

permet d'établir une loi enthalpie-température du mélange. Nous en avons déduit la température t_f en chaque point du tube et calculé, connaissant Q et t_p, le coefficient local d'échanges $h = Q/(t_p - t_f)$.

De la formule de Colburn nous avons tiré h', ce qui nous a permis de comparer la valeur de h/h' avec la valeur théorique donnée par la relation (8) dans laquelle x a été pris égal à 0,6 [d'où $t_m = t_f + 0{,}3\,(t_p - t_f) = t_{0,3}$] à la suite de considérations tant expérimentales que théoriques [théorie de Dukler et Bergelin ([4])], et ceci quels que soient le liquide et le gaz utilisés.

Les figures 1, 2 et 3 montrent que les points expérimentaux suivent la courbe théorique correspondante avec une assez bonne approximation jusqu'à $T_m/T_e = 0{,}9$.

Au-delà la théorie simplifiée n'est plus applicable car Π devient très voisin de P.

Pour des flux de chaleur élevés, il arrive que le régime de film devienne instable, ce qui peut même conduire à la destruction du tube (burnout). Dans la plupart des cas ceci peut s'expliquer par la formation d'un film de vapeur entre la paroi et le film liquide en ébullition. Cependant dans certains cas, en particulier pour les grandes pressions et les faibles débits liquides, le bilan thermique suggère qu'il y a évaporation quasi-complète du film liquide.

(*) Séance du 9 décembre 1959.

([1]) J. Martelly, *Proposition d'un mode d'extraction de la chaleur dans les piles de puissance par vaporisation d'un brouillard à pression constante et température élevée, S. N. E. (C. E. A.)*, note n° 7, 31 juillet 1957.

([2]) M. Silvestri, S. Finzi, L. Roseo, M. Schiavon et R. Zavatarelli, *Gas liquid and Vapor-Liquide Mixtures as Cooling Agents. Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, A/Conf. 15/P/1367, 24 juin 1958.

([3]) P. Perroud et A. de La Harpe, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2503.

([4]) A. E. Dukler et O. P. Bergelin, *Chem. Eng. Progress*, 48, 1952, p. 557.

(Laboratoire de Basses Températures du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.)

ACOUSTIQUE. — *Variation avec la température de la vitesse du son dans les barres métalliques*. Note (*) de MM. **Constantin Sălceanu** et **Erich Huschitt**, présentée par M. Jean Lecomte.

La vitesse du son, dans une barre d'acier (1,7 % de carbone), diminue d'une façon presque linéaire avec l'élévation de température. Ce résultat se trouve en concordance avec la décroissance parallèle du module d'Young dans la formule de Newton. Description du dispositif expérimental.

L'étude expérimentale de la variation de la vitesse du son dans les barres métalliques, avec la température, n'a pas encore été abordée à notre connaissance [sur la bibliographie relative à ce sujet, *voir* (1)]. Dans une étude antérieure, un de nous a entrepris, en collaboration, une étude expérimentale (2) concernant la résonance acoustique des solides en barres, indiquant ainsi une nouvelle possibilité pour la détermination de la vitesse du son dans les solides.

En nous arrangeant d'une manière quelconque pour produire des ondes longitudinales dans une barre métallique, fixée en son milieu, nous pouvons trouver facilement une longueur du solide, l, qui, à la résonance, représente justement la moitié de la longueur d'onde. On a donc

$$l = \frac{\lambda}{2} \qquad \text{et} \qquad V = 2\,N\,l,$$

où V est la vitesse de propagation du son dans le solide, N la fréquence sonore de résonance, et l la longueur de la barre à étudier.

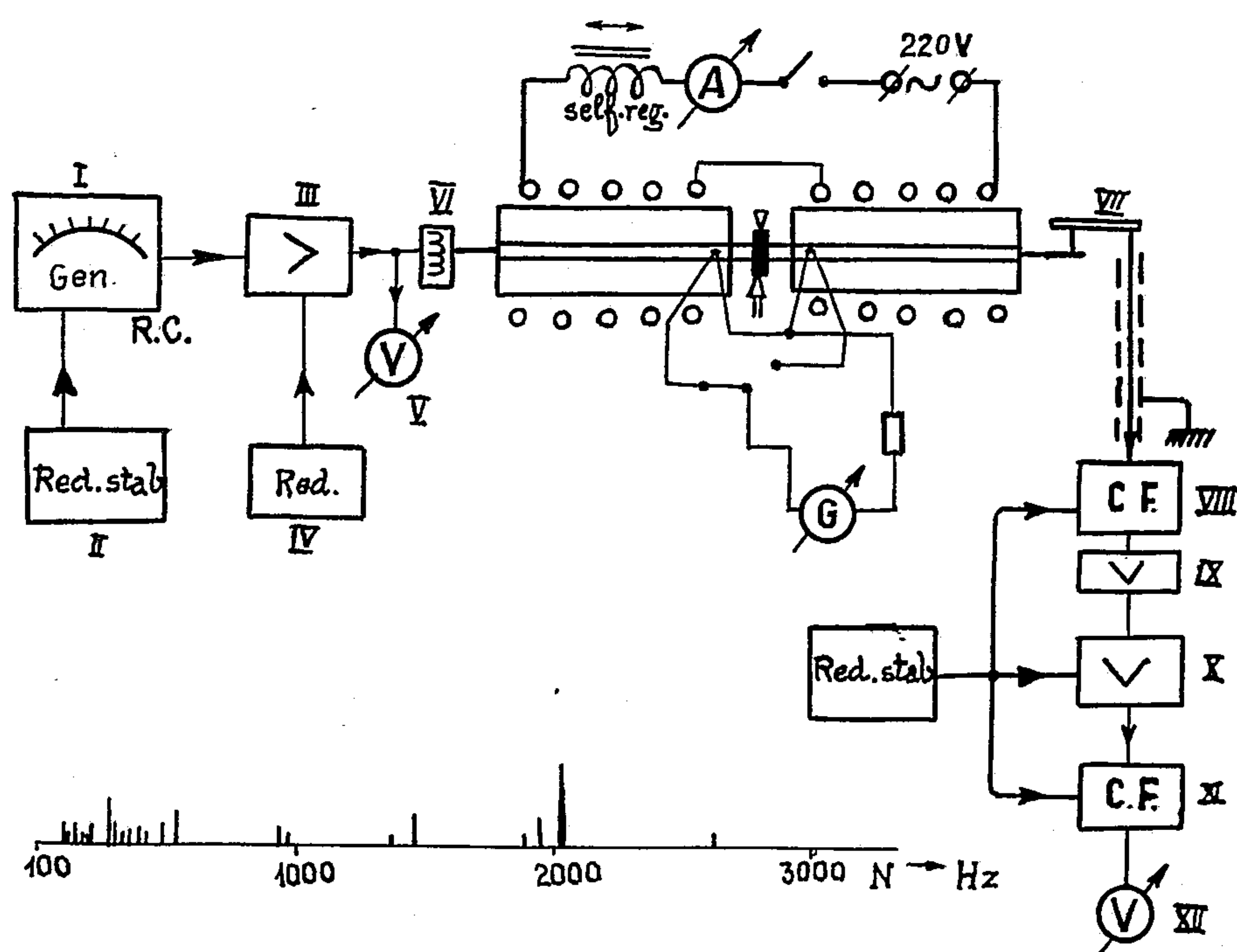
Les diagrammes obtenus, dans le Mémoire sus-mentionné, sur diverses barres métalliques de Fe, Cu, Al et Pb à la température ambiante, ont montré qu'une barre de section et longueur déterminées possède plusieurs états de résonance, correspondant aux diverses fréquences acoustiques. Pour obtenir la fréquence N, qui sert à déterminer la vitesse du son dans la barre métallique, on a choisi, dans le spectre acoustique, la fréquence qui possède la plus grande amplitude.

Dans la présente Note, nous nous proposons d'appliquer le même procédé d'investigation à une barre d'acier (1,7 % de carbone), afin de pouvoir déterminer la variation de la vitesse du son, pour une échelle de température comprise entre 16 et 366° C, en suivant *le déplacement de la bande principale de résonance pour chaque température considérée.*

Description du montage de mesure. — La barre d'acier à mesurer (*fig.* 1) de longueur 1,30 m et ayant 10,3 mm de diamètre, est fixée, en son milieu, sur un piédestal ayant à son extrémité supérieure un anneau pourvu de trois vis, pour fixer la barre. Sur une portion de 1 cm dans son milieu, la barre a été isolée, au point de vue acoustique et thermique, par de l'amiante et du caoutchouc. Pour limiter les pertes de chaleur, on a adapté, à chaque côté de la barre, un tube en verre, de longueur 5 cm et ayant 4 mm de

diamètre, isolé par du mica. Le poids de ces tubes étant négligeable vis-à-vis de celui de la barre, nous avons considéré comme longueur de la barre seulement la longueur de sa partie métallique.

Pour exciter la barre, on a appuyé une de ses extrémités sur la palette d'un diffuseur électromagnétique (VI) sans membrane, liée à un amplificateur de puissance (III), alimenté par un redresseur stabilisé (IV). La tension du diffuseur, contrôlée par le voltmètre (V), a été maintenue constante (80 V). L'amplificateur était excité par un générateur de ton de précision du type R. C. (I), alimenté à son tour par un redresseur



stabilisé (II). Comme résistances variables, on s'est servi de boîtes de résistances de précision (0,1 %) et de condensateurs fixes de précision (1 %). L'étalonnage du générateur a été réalisé par la méthode des battements (oscillographe cathodique), en se servant de diapasons étalonnés. La variation dans le temps (plusieurs heures) de la fréquence a été inférieure à 0,5 %.

Les oscillations mécaniques, à l'autre extrémité de la barre, ont été transformées en oscillations électriques, par un traducteur, qui était un levier à pick-up (VII) avec cristal (force d'appui, 2 g). Ces oscillations électriques ont été appliquées préalablement à un répéteur cathodique (VIII, cathod-follower), à la sortie duquel se trouve un atténuateur (échelles 1/1 et 1/10). La tension est transmise à un amplificateur (X) avec un étage, ayant des caractéristiques de fréquence linéaires, dans le domaine 50-8 000 Hz, suivi d'un second répéteur cathodique (XI), assurant

une petite impédance de sortie, de sorte que les indications du voltmètre de courant alternatif (XII) (1 000 Ω/V) soient considérées comme fidèles.

Les indications du voltmètre (V) sont proportionnelles aux amplitudes des vibrations de la barre, parce que le canal (VIII, IX, X, XI, XII), y compris le cristal du pick-up, ont des caractéristiques linéaires, dans le domaine utilisé.

Chaque moitié de la barre a été introduite dans le four électrique tubulaire, bobiné de telle manière que la température de la barre, mesurée dans une expérience préalable par 12 thermocouples de manganine-constantan fixés directement sur la barre, soit homogène (écarts, 1 %).

Pendant la mesure de l'amplitude des oscillations de la barre (voltmètre XII), en fonction de la fréquence appliquée par le générateur de ton (I) aux diverses températures, nous nous sommes servis seulement de deux thermocouples, situés presque au milieu de la barre, qui ne gênaient pas les oscillations produites dans celle-ci.

Le spectre de résonance acoustique de la barre d'acier (à 16° C) est indiqué sur la bas de la figure. Il présente un maximum principal pour la fréquence de 1977 Hz, et il en résulte, pour la vitesse du son, la valeur de 5140 m/s, conformément aux relations sus-mentionnées.

La variation de la vitesse du son avec la température, dans la barre, mesurée par le déplacement de la fréquence de résonance principale, est donnée dans le tableau suivant :

Temp. (°C)......	16.	66.	116.	166.	216.	266.	316.	366.
N (Hz).......	1977	1956	1934	1909	1892	1870	1853	1836
V (m/s)......	5140	5085	5028	4963	4919	4862	4817	4773

Le tableau montre une décroissance presque linéaire de la vitesse du son dans la barre d'acier, atteignant 7 % pour la valeur extrême de la température. Dans cette estimation, on considère la dilatation de la barre comme négligeable, l'allongement relatif étant environ 0,3 % pour 300° C.

La décroissance de la vitesse du son, avec la température, pour l'acier, se trouve en concordance avec la décroissance du module de Young dans la formule de Newton. En effet, ce module décroît, dans le cas de l'acier, de 24 % pour une élévation de température de 400° C.

(*) Séance du 9 décembre 1959.

(1) E. Skudrzyk, *Grundlagen der Akustic*, Wien, 1954 (édition russe).
(2) C. Sălceanu et G. Andriescu, *Bull. Acad. Roumaine*, 24, 1941, p. 8.

(Faculté de Mathématiques et de Physique de Timisoara, Roumanie.)

ÉLECTRICITÉ. — *Une méthode de détermination de la permittivité complexe des diélectriques aux très basses fréquences.* Note (*) de M. **Henri Martinot**, transmise par M. Charles Camichel.

La valeur des composantes ε' et ε'' de la permittivité complexe $\bar{\varepsilon}$ d'un diélectrique peut être déduite de l'enregistrement simultané de la tension appliquée à un échantillon et du courant qui le traverse. La méthode proposée s'applique commodément à toutes les fréquences de valeurs inférieures à la gamme normale d'utilisation du pont de mesure, c'est-à-dire, au-dessous de quelques hertz.

La mesure précise de la permittivité et de l'angle de pertes d'un diélectrique dans le domaine des basses fréquences (20 à 20 000 Hz) s'effectue normalement au moyen d'un pont d'impédance, pont de Schering en général. Cependant, la différence de potentiel aux bornes de la diagonale de mesure étant proportionnelle à la pulsation de la tension d'alimentation, il devient extrêmement difficile de réaliser l'équilibre du circuit lorsque la fréquence devient inférieure à quelques hertz.

Dans cette même gamme des très basses fréquences, par contre, on peut suivre commodément les variations de la tension appliquée à l'échantillon, ainsi que du courant qui le traverse, la meilleure solution consistant d'ailleurs dans l'utilisation d'enregistreurs potentiométriques ou commandés par un dispositif suiveur de spot. En vue d'étudier l'évolution de la permittivité complexe $\bar{\varepsilon}$ de différents matériaux dans un domaine de fréquences s'étendant de 1 à 10^{-5} Hz et en deçà, nous avons donc développé une méthode de mesure uniquement basée sur la connaissance des courbes précédentes.

On sait en effet que, sous sa forme complexe, la permittivité a pour expression

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon'', \tag{1}$$

où ε' représente la constante diélectrique et ε'' le facteur de pertes.

Si l'on constitue, à l'aide d'un matériau caractérisé par la grandeur $\bar{\varepsilon}$, un condensateur plan d'épaisseur e et de surface S, la capacité correspondante s'écrit

$$C = \frac{S}{e}(\varepsilon' - j\varepsilon''). \tag{2}$$

Appliquons à un tel condensateur une tension sinusoïdale

$$\bar{V} = V_m e^{j\omega t}. \tag{3}$$

Il en résulte un courant

$$\bar{I} = j\omega V_m \frac{S}{e}(\varepsilon' - j\varepsilon'') e^{j\omega t}.$$

Passant aux valeurs instantanées réelles v et i, on montre immédiatement que :

pour $\omega t = 0$:

$$(v)_0 = 0 \quad \text{et} \quad (i)_0 = \varepsilon' \frac{V_m \omega S}{e}; \tag{4}$$

pour $\omega t = \pi/2$:

$$(v)_{\frac{\pi}{2}} = V_m \quad \text{et} \quad (i)_{\frac{\pi}{2}} = \varepsilon'' \frac{V_m \omega S}{e}. \tag{5}$$

On en déduit

$$\varepsilon' = \frac{(i)_0}{(v)_{\frac{\pi}{2}} \omega \frac{S}{e}} \quad \text{et} \quad \varepsilon'' = \frac{(i)_{\frac{\pi}{2}}}{(v)_{\frac{\pi}{2}} \omega \frac{S}{e}}. \tag{6}$$

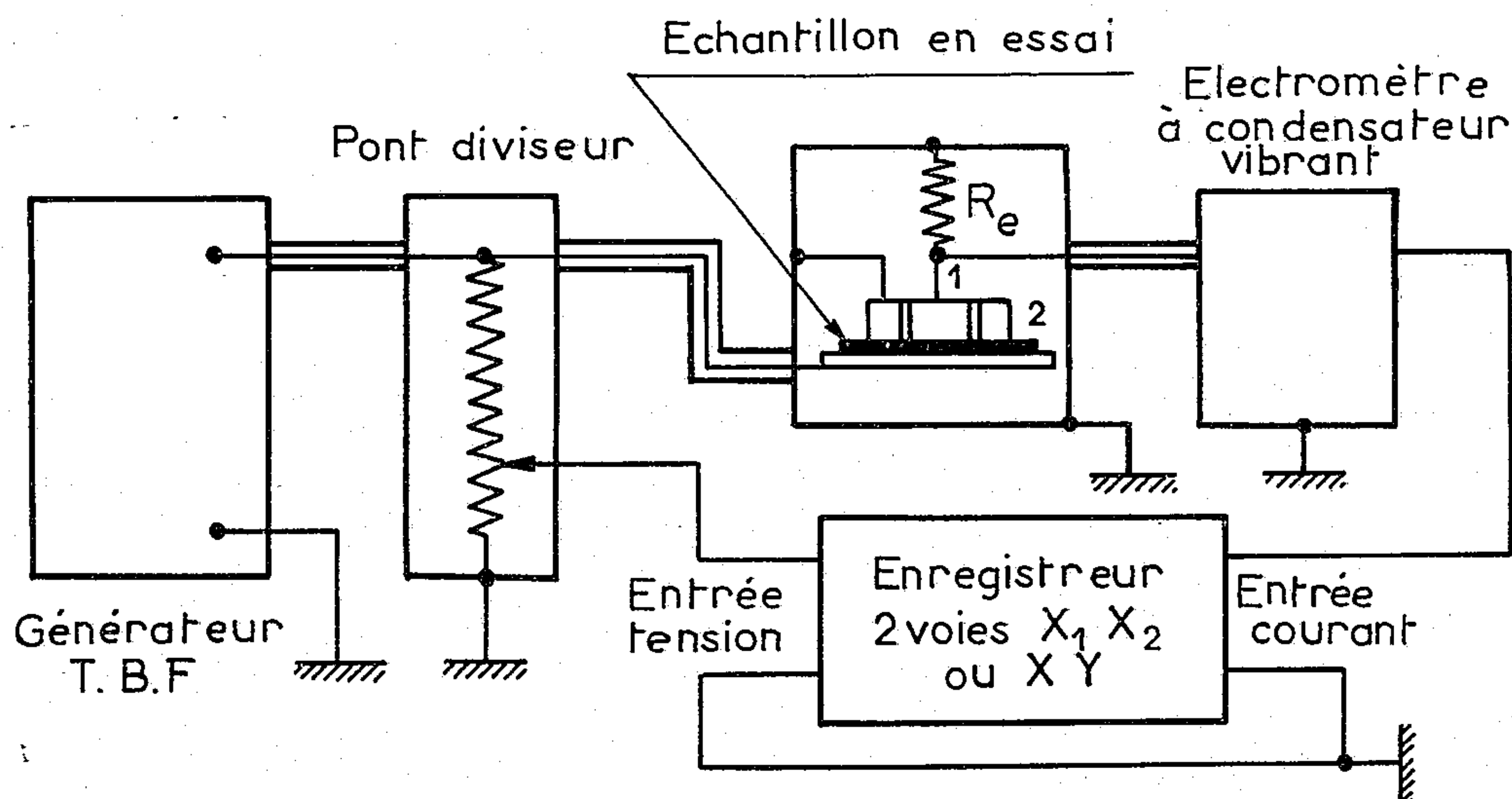
Il suffit donc de déterminer, à partir des enregistrements des courbes $v(t)$ et $i(t)$:

— la valeur du courant au moment où la tension est nulle $(i)_0$;

— la valeur du courant au moment où la tension est maximum $(i)\ \pi/2$;

— enfin, cette tension maximum elle-même $(v)\ \pi/2$.

Le dispositif expérimental que nous utilisons est représenté sur la figure ci-dessous.



1 Electrode de mesure — 2 Anneau de garde

Le condensateur formé de l'échantillon en essai et de ses électrodes est branché aux bornes d'un générateur très basse fréquence, à haute tension, tel que par exemple celui que nous avons décrit dans une Note précédente [1]. On obtient un signal proportionnel à la tension appli-

quée aux bornes d'un pont diviseur à résistances placé directement à la sortie de l'appareil, tandis que le courant dans l'éprouvette est détecté aux bornes d'une résistance étalon R_e, au moyen d'un électromètre à condensateur vibrant.

L'enregistrement simultané des deux phénomènes peut être obtenu sur un appareil à deux entrées, relatives :

— soit aux deux axes de coordonnées (type X, Y), on obtient alors l'ellipse du cycle d'hystérésis diélectrique du matériau;

— soit au seul axe des abscisses (type X_1, X_2); les deux sinusoïdes figurent ainsi côte à côte sur une même bande à déroulement linéaire.

Il est absolument nécessaire, pour la validité des mesures, que les retards introduits par chacune des voies d'enregistrement soient négligeables devant la période du phénomène. A cette condition, d'autant plus facilement réalisable d'ailleurs que la fréquence est faible, l'erreur sur la détermination de ε' et de ε'' ne dépend que de la précision des mesures des différents facteurs intervenant dans les expressions (6).

Le tableau ci-dessous donne un exemple d'application de la méthode proposée à un chlorure de polyvinyle plastifié par 25 % en poids, de phtalate de butyle.

Fréquence (Hz)...	10^{-2}.	5.10^{-3}.	$3,3.10^{-3}$.	$1,6.10^{-3}$,	10^{-3}.
ε' relatif......	$4,52 \pm 0,22$	$7,26 \pm 0,36$	$7,37 \pm 0,36$	$7,49 \pm 0,37$	$8,02 \pm 0,40$
ε'' relatif......	$0,43 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,03$	$1,31 \pm 0,06$	$1,58 \pm 0,08$	$2,33 \pm 0,11$

Ces résultats, qui viennent se raccorder parfaitement avec ceux déjà connus aux fréquences plus élevées, montrent qu'il est possible de prolonger, de façon suffisamment précise, notre connaissance des permittivités et des facteurs de pertes des diélectriques, dans le domaine des fréquences les plus basses.

(*) Séance du 9 décembre 1959.

(1) H. MARTINOT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2979.

(Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle de l'E.N.S.E.E.H., Toulouse.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Ionisation par choc des impuretés dans le silicium à basse température.* Note de M. **Jean-Claude Sohm**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans du silicium de type donné, et à la température de l'hydrogène liquide, les porteurs restent liés aux impuretés dominantes. Les porteurs, accélérés par un champ électrique, ionisent ces impuretés neutres lorsque leur énergie moyenne atteint une valeur suffisante. Le nombre de porteurs et leur mobilité varient en fonction du champ électrique.

1. *Introduction.* — Le phénomène d'ionisation par choc des impuretés neutres dans un semi-conducteur a été observé dans le germanium ([1]), puis tout récemment dans le silicium ([2]). Nous l'avons nous-même étudié dans ce corps, pour des températures comprises entre 14 et 20° K, des échantillons de type N et P, plus ou moins compensés.

2. *Résultats expérimentaux.* — On peut observer pour les trois échantillons les résultats suivants :

a. Une région ohmique, où n, μ et par conséquent σ sont constants. Nous poserons n_0, μ_0, σ_0 les valeurs de ces grandeurs à faible champ.

b. Une région d'avalanche où à tension pratiquement constante, le courant n'est limité (dans nos expériences) que par le souci d'éviter l'échauffement de l'échantillon. (Nous n'avons pas dépassé 0,1 W.)

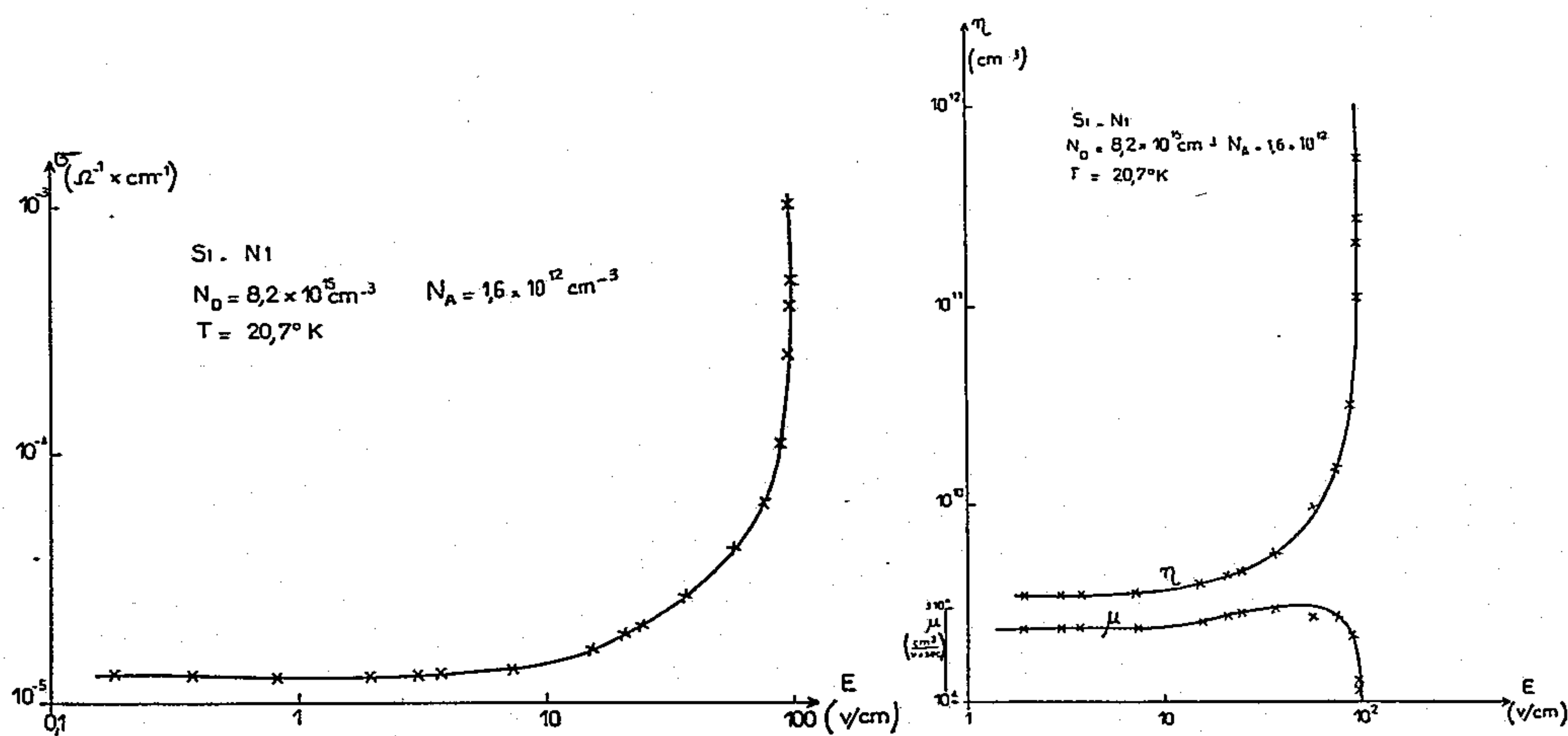


Fig. 1. Fig. 2.

Le champ à l'avalanche, E_a, est une caractéristique du matériau. Il est :

a. pratiquement insensible à une variation du nombre de porteurs à l'origine, n_0. On modifie celui-ci en variant la température, de 20 à 14° K. A cette température, le courant tombe à des valeurs trop faibles pour être mesuré, sauf lorsque $E \neq E_A$;

b. très sensible à la compensation. En effet, dans du silicium de type N, à basse température ($kT \ll E_i$, énergie d'ionisation des impuretés), le nombre d'impuretés : ionisées vaut $2\,N_A$ et neutres, $N_D - N_A$.

La compensation change la loi de choc, donc la mobilité et la valeur du champ d'avalanche. Comparons les deux échantillons N : si le nombre de donneurs est peu différent, la compensation l'est beaucoup. Le premier (*fig.* 1 et 2) est du 0,5 Ω.cm; le second (*fig.* 3 et 4) du 0,3 Ω.cm. Nous voyons

Échantillon.	$\sigma_0\,(\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$.	$\mu_0\,(\text{cm}^2/\text{V.s})$.	E_a (V/cm).	$\frac{N_D}{N_A}$.	Impureté.
N_1	$1,3.10^{-5}$	20 000	100	5 000	Phosphore
N_2	$1,5.10^{-7}$	5 000	800	20	Antimoine

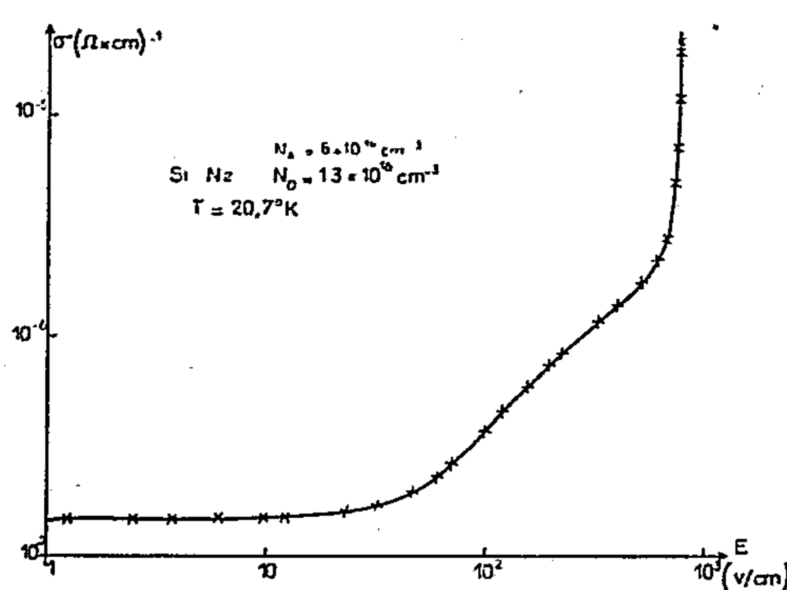


Fig. 3.

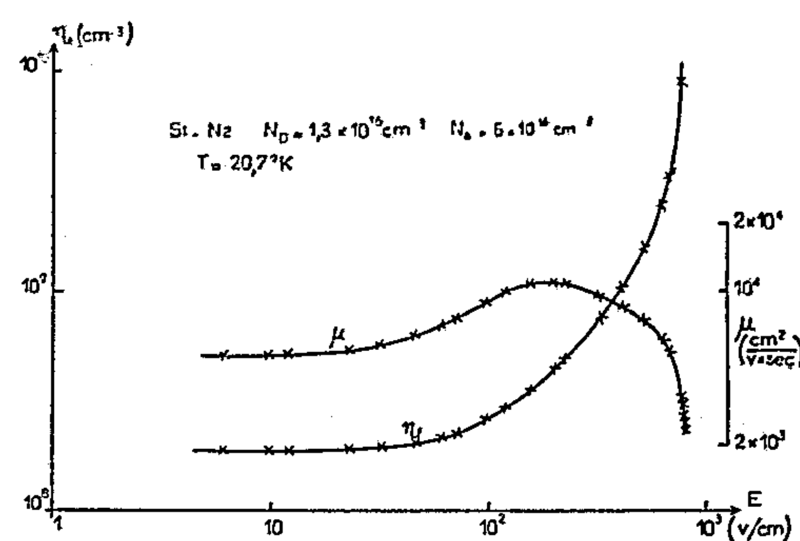


Fig. 4.

Le troisième échantillon ($N_A/N_D = 300$), peu compensé et de type P (dopé au bore) montre que l'ionisation par choc se fait aussi sur les accepteurs (*fig.* 5 et 6). On voit la faible variation de E_a avec la température; nous avons trouvé

$$E_a(20^\circ\text{K}) \neq 260\ \text{V/cm},$$
$$E_a(14^\circ\text{K}) \neq 290\ \text{V/cm}.$$

Un quatrième échantillon, type N (dopé à l'arsenic), plus compensé ($N_D/N_A = 10$), a donné

$$E_a \doteq 1\,400\ \text{V/cm},$$

ainsi qu'un palier dans le nombre de porteurs ($E = 100$ V/cm, $n = 3n_0$).

3. *Autres effets observés* — *a.* Pour tous les échantillons, les vecteurs $\overline{E}$ (champ électrique) et $\overline{J}$ (densité de courant) cessent d'être colinéaires lorsqu'on quitte la région ohmique. Nous avons mesuré ainsi jusqu'à 5°. Les résultats sont à rapprocher de l'effet d'anisotropie des électrons chauds [3].

b. Sur les deux échantillons N les plus compensés, nous avons observé une magnétorésistance négative dans la région intermédiaire entre la loi

d'Ohm et l'avalanche. Cet effet ne se produit que si $\overline{H}$ possède une composante perpendiculaire à E.

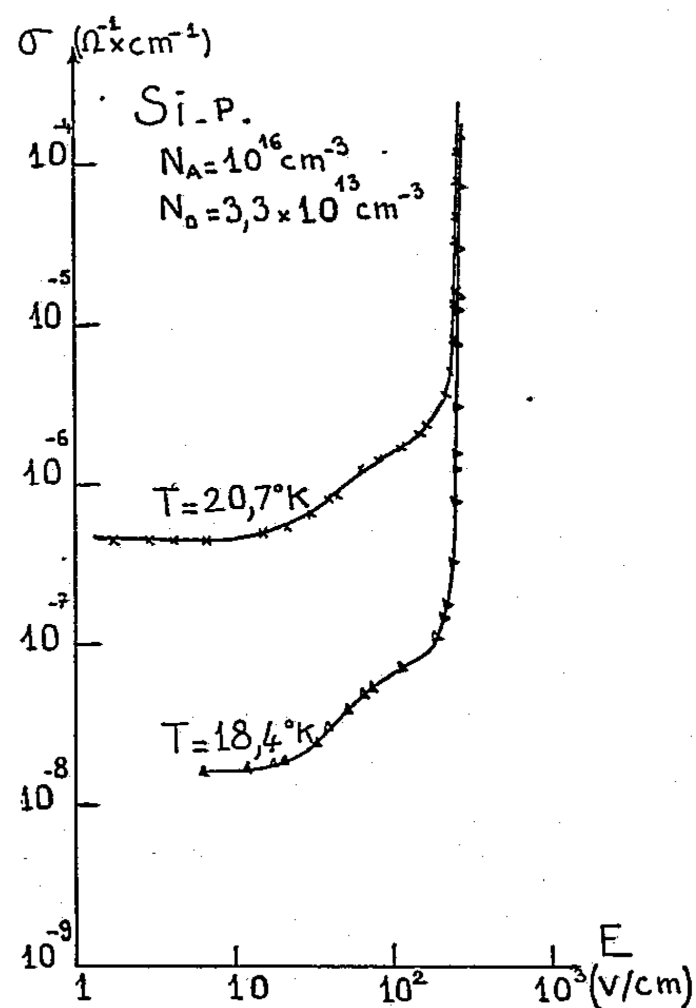


Fig. 5.

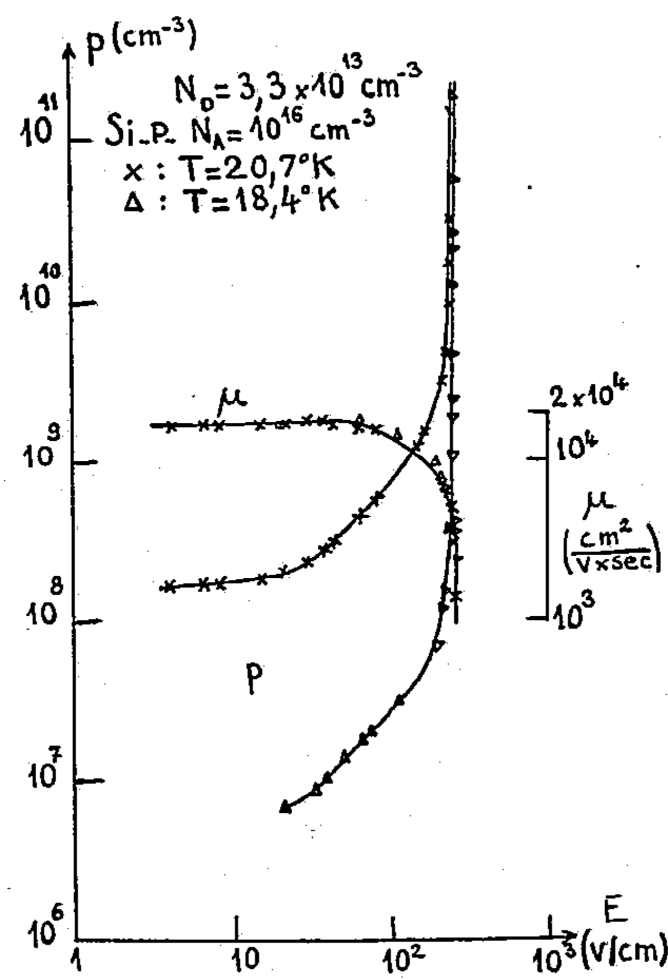


Fig. 6.

Les résultats feront l'objet d'une prochaine publication.

(1) S. H. Kœnig, *Phys. Rev.*, 110, p. 986 (L); 110, p. 988 (L).
(2) W. Kaiser et G. H. Wheatley, *Phys. Rev. lett.*, 1959.
(3) W. Sasaki, M. Shibuya K. Mizuguchi et G. M. Hatoyama, *Phys. and Chem. of Solids*, 8, 1959, p. 250.

MAGNÉTISME. — *Sur le calcul du coefficient d'aimantation diamagnétique des molécules.* Note de M. **Clément Courty**, présentée par M. Louis de Broglie.

En tenant compte des énergies d'ionisation des atomes et molécules et des énergies de simple liaison, on peut calculer correctement les coefficients d'aimantation diamagnétiques des molécules, et répartir les échanges d'énergie interatomiques.

Dans un précédent travail (1), j'ai calculé ce coefficient pour les atomes libres. La même méthode s'applique aux molécules en tenant compte des niveaux d'énergie calculables des électrons liés.

On part de l'énergie de première ionisation des atomes libres et on la corrige des pertes ou gains d'énergie apparus dans les liaisons. De la valeur obtenue on déduit l'effet d'écran σ par le même calcul que dans le cas des atomes libres. La même correction d'écran déjà vue, précisément pour l'atome libre, conduit à une constante d'écran σ' utile pour les calculs de diamagnétisme qui donnent alors le coefficient d'aimantation à attribuer à l'électron considéré.

On admet, bien entendu, que la part contributive au diamagnétisme des électrons non touchés par les liaisons garde la même valeur que dans l'atome libre pour lequel le calcul a été fait.

Dix-sept exemples variés vont nous montrer le mécanisme du calcul et les résultats obtenus. On considère les énergies d'ionisation de ces 17 substances qui sont les molécules d'hydrogène, des quatre halogènes, des quatre halogénohydracides, de l'eau, de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniac, du méthane, de l'éthane, des halogénures de méthyle. On tient compte ensuite des énergies de liaison. Nous avons pris les valeurs les plus récentes : celles de Cottrell (2), en les exprimant, comme les énergies d'ionisation, en électrons-volts. Les résultats sont en parfait accord avec l'expérience lorsque la liaison est totalement ou presque totalement covalentielle. Dans d'autres cas, celui de ClH par exemple, en prenant les coefficients diamagnétiques des ions Cl^- et H^+ connus [*voir* (1)] on peut tenter de calculer la part de liaison ionique. Pour ClH on obtient 17,64 % alors que Pauling (3) donne 17 %.

Dans les dérivés organiques on prend la moyenne des énergies des quatre électrons les plus externes de l'atome de carbone, ce qui revient à admettre l'hybridation des orbitales, on la corrige des gains ou pertes dues aux liaisons et l'on calcule les coefficients d'aimantation comme si ces quatre électrons étaient des électrons $2p$.

Une difficulté apparaît pour le calcul relatif à l'hydrogène pour lequel il ne saurait être question d'effet d'écran. Un raisonnement simple montre aussitôt en se référant aux équations de base de la précédente Note (1)

que pour l'électron de H dans H_2 on peut poser

$$-10^6\chi = 10,7731 \frac{1}{W_i}\left[\frac{5}{2}n^2 - \frac{3l(l+1)-1}{2}\right],$$

W_i est l'énergie d'ionisation, n et l les nombres quantiques connus. Mais, dans les autres molécules où intervient l'hydrogène, on ne saurait raisonner aussi simplement. Si l'énergie d'ionisation varie de ΔW_i, cette énergie étant en raison inverse du rayon orbital, on peut poser

$$\frac{W_i}{W_i + \Delta W_i} = \frac{R - \Delta R}{R},$$

ΔR étant la variation de ce rayon dans la liaison, et comme χ est proportionnel à R^2, si χ est le coefficient diamagnétique de l'atome libre et χ' celui de l'atome combiné, on a

$$\frac{\chi'}{\chi} = \left(\frac{R - \Delta R}{R}\right)^2 = \left(\frac{W_i}{W_i + \Delta W_i}\right)^2.$$

Il suffit de prendre pour ΔW_i le signe $+$ quand l'électron a perdu de l'énergie et le signe — lorsqu'il en a gagné pour trouver χ'. (Les énergies d'ionisation sont de signe contraire aux énergies associées aux électrons considérés.)

Remarquons que le même calcul peut s'appliquer aux autres atomes, il conduit au même résultat que la considération des effets d'écran.

Il semble que la répartition des énergies mises en jeu à la liaison des atomes constitue un difficile problème. Dans les cas examinés les solutions ont paru aisées. La considération de l'énergie d'ionisation de la molécule et des énergies d'ionisation des atomes constituants montre quel est l'atome qui est ionisé. Dans le tableau qui suit nous avons noté cet atome. On sait dès lors l'énergie qu'il a perdue ou gagnée à la liaison par comparaison à son énergie de première ionisation à l'état libre. Connaissant ensuite les énergies de liaison ou les chaleurs de formation, le bilan des échanges d'énergie s'établit facilement. Un seul cas a semblé douteux : celui de l'hydrogène sulfuré pour lequel l'ionisation de la molécule peut porter aussi bien sur S que sur H. Nous avons fait les deux hypothèses et les deux coefficients diamagnétiques obtenus 26,9355 et 23,9611 nous ont fourni la moyenne 25,4483 confondue avec la valeur expérimentale 25,5.

Les calculs présentent deux intérêts :

1° ils permettent de calculer le diamagnétisme des molécules à partir des énergies;

2° les suppositions faites étant confirmées par le diamagnétisme expérimental, on en déduit la part énergétique prise par chaque atome dans les liaisons (tableau).

Le tableau ne concerne que des molécules chez lesquelles les atomes sont liés entre eux par de simples liaisons de covalence. Les valeurs expé-

rimentales sont tirées de la table de constantes de Foëx (4). Celles marquées d'un astérisque concernent les substances dans divers états physiques. Les énergies d'ionisation des molécules ont été tirées d'un recueil de constantes (5).

Substance.	Atome ionisé.	Part prise dans la liaison par chaque atome en électrons-volts (les signes — et + indiquent une perte ou un gain d'énergie).				$-10^6\chi$ calculé.	$-10^6\chi$ mesuré.
H_2.....	–	–				2. 2,067	2.1,99
F_2.....	–	–				2. 7,570	?
Cl_2.....	–	–				2.20,333	2.20,210
Br_2.....	–	–				2.29,427	2.27,970* / 2.36,761*
I_2.....	–	–				2.44,103	2.44,418
FH...	F	H	— 5,576	F	— 0,278	8,762	8,6 et 9,3*
ClH...	H	H	— 4,197	Cl	— 0,273	21,838	22,6 et 22,0*
BrH...	H	H	— 4,117	Br	+ 0,327	31,390	32,9 et 32,5*
IH.....	H	H	— 3,823	I	+ 0,727	45,664	43,7-47,2-50,5*
OH_2...	H	H	—2.0,967	O	—11,530	12,818	12,93 et 13,1*
SH_2...	S ou H	H	+2.3,107	S	—13,822	25,448	25,5
		H	—2.3,241	S	— 0,126	(moyenne)	–
NH_3...	H	H	—3.2,327	N	—17,946	17,628	18,224
CH_4...	H	H	—4.0,973	C	—11,904	13,932	12,2
C_2H_6...	H	H	+6.0,727	C	—14,028 et — 2,870	26,845	27
CH_3Cl.	C	Cl	— 3,730	C	+ 0,565	31,956	32
CH_3Br.	Br	Br	+ 1,844	C	— 4,445	41,872	42,8
CH_3I...	I	I	+ 1,34	C	— 3,248	56,131	57,2

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2179.

(2) COTTRELL, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths Scient. Public., Londres, 1954.

(3) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 1945, p. 46.

(4) G. FOËX, *Constantes sélectionnées. Diamagnétisme et Paramagnétisme*, Masson, Paris, 1957.

(5) *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland, 37e éd., p. 2342.

(*Chaire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Effet Overhauser et double effet dans les fluides adsorbés sur le charbon.* Note de Mme **Madeleine Jacubowicz** et M. **Jean Uebersfeld**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les caractéristiques de la double résonance des fluides adsorbés sur les charbons sont étudiées en fonction de la température de préparation de ces charbons. Les charbons carbonisés au-dessus de la température de transition (600° C) donnent l'effet Overhauser, tandis que ceux préparés au-dessous donnent « le double effet ». Un effet remarquable de l'oxygène est observé dans la zone de transition.

On sait que les expériences de double résonance concernent un système constitué par des moments magnétiques électroniques et des moments magnétiques nucléaires en interaction; on observe trois types d'effet, suivant la nature de l'interaction. Soit ν_e et ν_n les fréquences de résonance électroniques et nucléaires dans le champ magnétique appliqué H (ici H = 3 000 gauss; $\nu_e = 9\,300$ MHz; $\nu_n = 14{,}7$ MHz). Lorsque l'interaction est du type de contact, on obtient l'effet Overhauser, c'est-à-dire un accroissement de la raie de résonance nucléaire du fluide adsorbé, quand on applique à l'échantillon un champ magnétique d'hyperfréquence de fréquence ν_e (champ saturant). Lorsque l'interaction est du type dipôle-dipôle dynamique (dépendant du temps), on obtient, dans les mêmes conditions, l'effet Overhauser avec inversion de la raie. Avec une interaction dipôle-dipôle statique, l'effet Overhauser n'est pas visible, mais on observe un effet différent appelé « effet solide » ou « double effet », et qui a été décrit précédemment ([1]), ([2]). On observe un accroissement de la raie nucléaire, quand la fréquence du champ saturant est $\nu = \nu_e - \nu_n$, et un accroissement avec inversion de cette raie lorsque $\nu = \nu_e + \nu_n$.

La technique utilisée a été décrite ailleurs ([3]).

Nous avons étudié la double résonance pour toute une série de charbons immergés dans du benzène : les moments magnétiques électroniques et nucléaires en interaction sont respectivement ceux des centres paramagnétiques du charbon et ceux des protons du benzène. La résonance nucléaire des protons du benzène est observée pour une valeur donnée du champ saturant.

Les différents charbons sont préparés en carbonisant du saccharose à des températures comprises entre 350 et 700°; la carbonisation est faite en atmosphère d'azote et les charbons obtenus sont dégazés (pour éviter l'action de l'oxygène) avant d'être immergés dans le benzène.

Pour les charbons préparés à des températures inférieures à 600°, on obtient le double effet. On constate que le coefficient d'accroissement de la raie de résonance nucléaire décroît régulièrement, quand la température de carbonisation croît, bien que la surface du charbon augmente, ainsi d'ailleurs que le nombre de centres paramagnétiques. Pour un charbon carbonisé à 500°, le coefficient d'accroissement est de l'ordre de 10, pour un

champ saturant voisin de 4 gauss. Les charbons carbonisés au-dessus de 600° donnent l'effet Overhauser sans inversion. Cet effet est maximum pour le charbon carbonisé à 650° (coefficient d'accroissement de l'ordre de 4 pour un champ saturant de l'ordre de 4 gauss); pour les charbons carbonisés à plus hautes températures, l'effet Overhauser diminue, par suite de la disparition progressive des centres paramagnétiques.

Ces résultats montrent que l'interaction, entre les moments nucléaires des protons du benzène et les moments magnétiques électroniques des charbons, est d'abord du type *dipôle-dipôle statique* puis du type de *contact* pour les charbons carbonisés au-delà de 600° C. La diminution du double effet, puis l'apparition de l'effet Overhauser, quand la température de carbonisation augmente, coïncide avec le rétrécissement, par effet d'échange, des raies de résonance électronique des charbons. On sait qu'une image classique de l'effet d'échange (dû au recouvrement des fonctions d'onde) consiste à considérer que l'électron célibataire peut s'échanger entre plusieurs structures; ceci se produit, en particulier, quand la concentration des centres paramagnétiques est élevée et l'électron célibataire fortement délocalisé (cas des radicaux libres). Cette délocalisation provoque le rétrécissement des raies électroniques et peut expliquer aussi que l'interaction entre les spins électroniques et nucléaires (du type dipôle-dipôle en l'absence de délocalisation) devienne une interaction de contact en sa présence. Pour confirmer que l'effet Overhauser est bien dû à une délocalisation électronique (hypothèse que le sens de l'effet Overhauser observé, rend d'ailleurs plausible), et non à un mouvement moléculaire des protons, on a repris à basses températures (— 20° C) (le benzène étant solide) les expériences de double résonance sur les charbons donnant l'effet Overhauser à températures ordinaires. On a obtenu encore l'effet Overhauser; les coefficients d'amplifications à basses températures sont d'ailleurs du même ordre de grandeur, quoique inférieurs d'environ 25 %.

Influence de l'oxygène sur la double résonance du charbon de transition. — Nous avons étudié plus particulièrement l'influence de l'oxygène sur la double résonance du charbon de transition, dont la température de carbonisation est précisément 600° C.

Avec un échantillon de ce charbon, assez bien dégazé (largeur de raie électronique, 2,2 gauss) et recouvert de benzène, on a observé un effet Overhauser très net. Le même échantillon, après adsorption d'un peu d'oxygène (largeur de raie, 4,8 gauss), donnait lieu à un effet dissymétrique pouvant provenir de la superposition de l'effet Overhauser et du double effet. Le même échantillon, après avoir été remis longuement à l'air, présentait une largeur de raie de résonance électronique de 5,6 gauss et a donné lieu au double effet.

On observe donc une influence de l'oxygène adsorbé à la fois sur la largeur de la raie électronique et sur la nature de la double résonance : l'oxygène fait passer de l'effet Overhauser au double effet et en même

temps élargit la raie de résonance. Ceci nous amène à penser que l'oxygène empêche l'effet d'échange, en « localisant » l'électron célibataire. Cette explication du rôle de l'oxygène est différente de celle donnée jusqu'ici, dans laquelle on pensait que le principal rôle de l'oxygène consistait à introduire une relaxation supplémentaire des centres paramagnétiques. Il n'est pas impossible d'ailleurs que les deux actions de l'oxygène se produisent simultanément.

(1) E. Erb, J. L. Motchane et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2121 et 3050.
(2) A. Abragam et W. C. Proctor *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2253.
(3) J. L. Motchane, E. Erb et J. Uebersfeld *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1833.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Aberration sphérique de lentilles électrostatiques de révolution aux grandes ouvertures. Lentilles hyperboliques symétriques et lentilles dissymétriques.* Note de MM. **Albert Septier** et **Marcel Ruytoor**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une Note précédente [1] a décrit les méthodes utilisées avec des lentilles de grandes dimensions pour déterminer le rayon ρ de la tache d'aberration entourant l'image B d'un point source A dans le plan de Gauss P_G, le rayon r_m du cercle de meilleure mise au point pour un faisceau d'ouverture maximum α_{max}, la distance focale f et les constantes d'aberrations C_S et C'_S définies par

$$\rho = C_S(fG)\alpha^3 + C'_S(fG)\alpha^5,$$

où G désigne le grandissement linéaire dans le plan P_G. Dans un cas typique de fonctionnement, qui sera conservé dans la suite (A situé à 38 mm de l'électrode d'entrée et à 614 mm de P_G), nous avons donné les caractéristiques d'une lentille unipotentielle symétrique L_0 pour laquelle $C_S = 12{,}5$, $C'_S/C_S \simeq 0$ et $r_m = 12$ mm si $\alpha_{max} = 12°$.

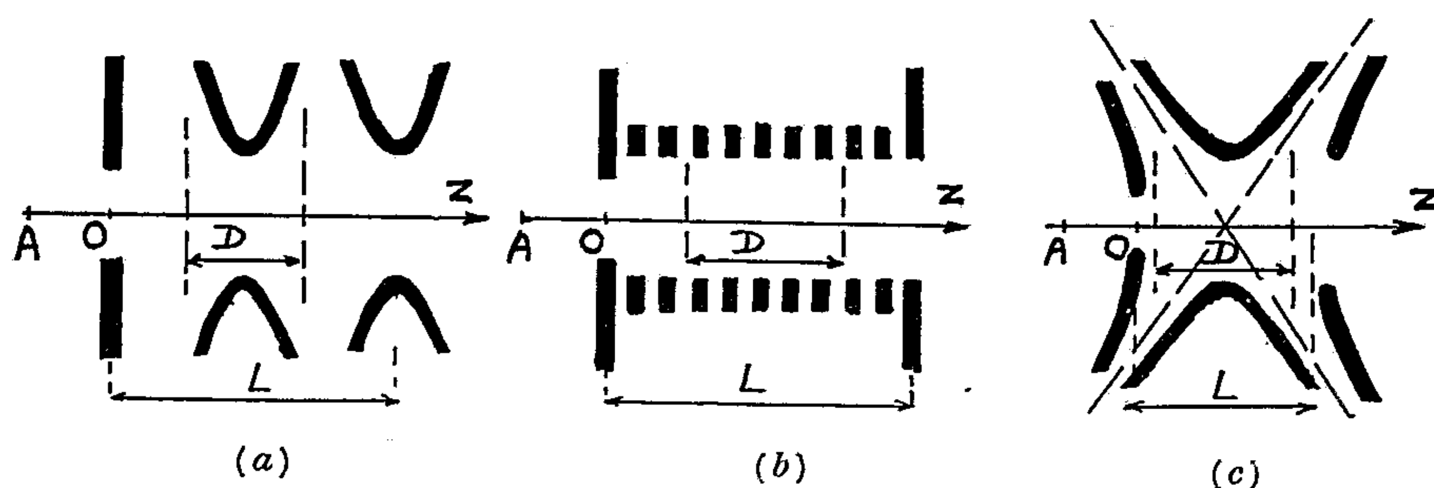
En recherchant des lentilles à aberration plus faible, nous avons étudié deux types de lentilles unipotentielles.

Lentilles symétriques hyperboliques. — Nous appellerons ainsi des lentilles où le potentiel est de la forme

$$\Phi(z, r) = \Phi(0, 0) + A\left(z^2 - \frac{r^2}{2}\right). \tag{1}$$

Le champ radial E_r en un point est rigoureusement proportionnel à la distance du point à l'axe, ce qui permet de supposer que ces lentilles ont une aberration d'ouverture très faible, si l'on néglige les effets de bouts. Nous avons étudié plusieurs systèmes d'électrodes tels que la loi (1) est obtenue de façon rigoureuse dans une zone de largeur D de plus en plus importante.

Fig. 1.



Lentille L_1 (*fig.* 1*a*). — L'électrode centrale est étroite, 50 mm; D est du même ordre, soit environ 1/3 de la distance L séparant les électrodes extérieures.

Lentille L_2 (*fig.* 1 *b*). — La répartition (1) est obtenue grâce à neuf anneaux de même axe, de rayon $R_0 = 50$ mm, placés entre deux plans reliés à la masse, distants de $L = 200$ mm; ils sont portés à des potentiels Φ_i, tels que $\Phi_i(z, R_0)$ suive une loi parabolique. La loi (1) est alors réalisée et $D/L \simeq 0,5$.

Lentille L_3 (*fig.* 1 *c*). — Les électrodes sont des portions d'hyperboloïdes, d'asymptotes $r = \pm\sqrt{2}z$. Le trou central a un diamètre de 100 mm et $L = 130$ mm; $D/L \simeq 2/3$.

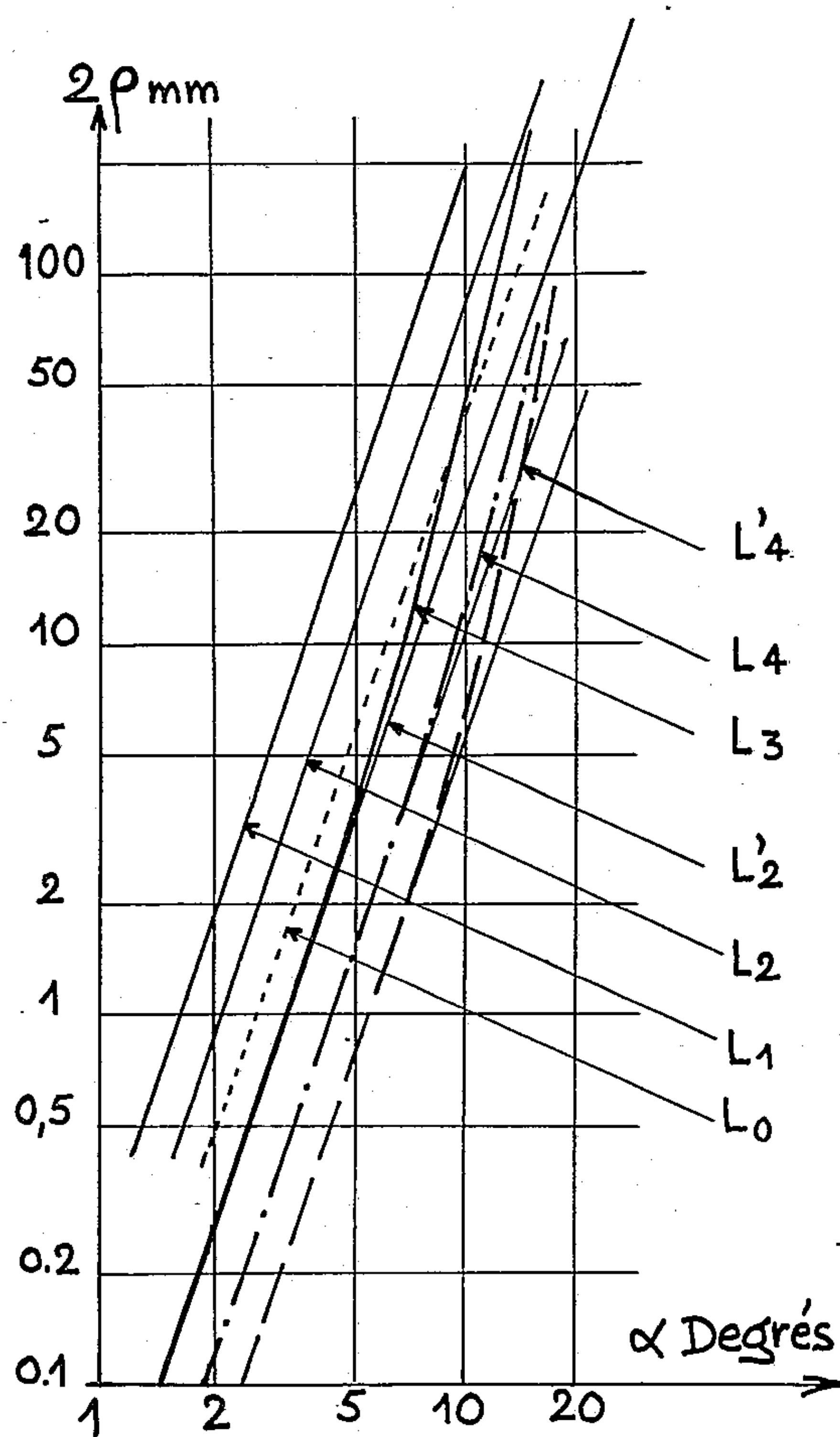


Fig. 2.

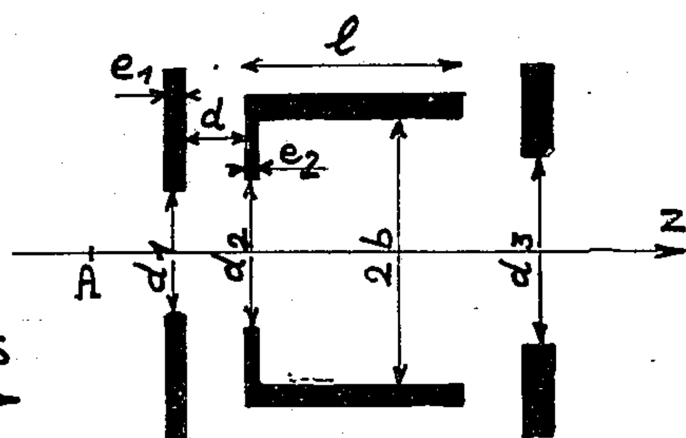


Fig. 3.

Dans toutes les lentilles l'orifice d'entrée est de l'ordre de 30 à 40 mm, celui de sortie de 70 à 80 mm, afin de permettre le passage de faisceaux larges. Les valeurs de ρ obtenues sont portées sur la figure 2. L'amélioration est continue de L_1 à L_3. Pour L_1 et L_2, la courbe $\rho(\alpha)$ est une droite de pente 3 en coordonnées logarithmiques, comme pour L_0, jusque vers $\alpha = 14°$; pour L_3, l'influence du terme du cinquième ordre se fait sentir. On aurait respectivement pour ces lentilles : $C_S = 50$, 25 et 8 et pour L_3 : $C_S \simeq 200$.

On peut isoler dans l'espace la répartition (1) en munissant les électrodes

extérieures de grilles coïncidant avec l'une des surfaces équipotentielles. Nous avons muni L_2 de grilles planes à trous de 5×5 mm, ce qui ne constitue qu'une première approximation. La courbe résultante (L'_2) est portée sur la figure 2 ; elle se confond avec celle de L_3 aux petits angles, mais le terme dû à C'_S est négligeable. Malheureusement, la traversée de la grille perturbe le faisceau et cet effet est trop important avec L_3, pour nous permettre de faire des mesures.

Lentilles dissymétriques. — Nous avons étudié à l'aide d'une lentille L_4, l'influence d'une dissymétrie qui impose une variation très rapide de $\Phi(z)$ du côté de l'espace objet, et en particulier l'influence des différents paramètres géométriques des électrodes situées près de A. La longueur l de l'électrode centrale, et son diamètre $2b$ ont été laissés fixes ($l = 154$ mm, $2b = 150$ mm). Si l'on nomme e_1 et d_1 l'épaisseur et le diamètre de l'électrode d'entrée, e_2 et d_2 ceux de l'électrode centrale, d la distance entre la première et la deuxième électrode, l'expérience montre que pour chacun de ces paramètres il existe une valeur optimum conduisant à l'aberration minimum : le taux de dissymétrie de $\Phi(z)$ ne doit pas être poussé trop loin. D'autre part, le diaphragme de sortie doit être le plus grand possible. Nous avons finalement adopté les valeurs suivantes : $d_1 = 35$; $e_1 = 8$; $d_2 = 50$; $e_2 = 8$ et $d = 15$ mm.

La courbe L_4 de la figure 2 donne les valeurs $\rho(\alpha)$ correspondantes. f est alors de 100 mm et $G = 5$. On obtient encore une droite jusque vers $\alpha = 8^\circ$, puis le terme en α^5 se manifeste. On tire de cette courbe, $C_S \# 4$ et $C'_S/C_S \simeq 10$.

Des mesures ultérieures ont montré que le diamètre $2b$ a une grande influence ; pour $2b = 150$ et $2b = 100$, les résultats sont identiques, mais pour $2b = 125$, on obtient une amélioration sensible (courbe L'_4 de la fig. 2). On a alors $C_S \simeq 4$ et $C'_S/C_S \simeq 25$.

Comparaison des différentes lentilles étudiées. — Le tableau suivant en résume les performances. Aux faibles ouvertures on peut les classer grâce à C_S, mais aux grandes ouvertures, il vaut mieux utiliser r_m, qui dépend à la fois de C_S, C'_S et de G (par la pente des rayons émergents).

N° lentille...	L_0.	L_1.	L_2.	L'_2.	L_3.	L_4.	L'_4.
C_S	12,5	50	25	8	8	4	2
$\frac{C'_S}{C_S}$	0	0	10	0	22	10	25
r_m (mm), $\alpha = 14^\circ$	12	–	20	6	15	7,5	5
r_m (mm), $\alpha = 12^\circ$	9	–	15	4,5	12	5	3,5

(1) A. Septier et M. Ruytoor, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2175.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Production de plasmoïdes de haute fréquence stables à la fréquence de résonance du plasma.* Note (*) de M. RICHARD GELLER, présentée par M. Francis Perrin.

On obtient des plasmoïdes H. F. stables de densité $n \simeq 10^7$ électrons/cm³ et de température T = quelques 10^5 °K. On constate que n s'accorde à une valeur telle que l'excitation H. F. puisse entretenir la résonance électronique du plasmoïde dont la pulsation est donnée par $\omega_0 = (\sqrt{4\pi ne^2/m})$.

Une enceinte en verre (ballon, cylindre ou cloche) est connectée sur un poste de pompage. La pression gazeuse dans l'enceinte peut varier de 1 à 10^{-5} mm Hg.

L'excitation H. F. est fournie par un oscillateur de 1 kW ayant une gamme de fréquence de 8 à 40 MHz et dont la tension H. F. est variable de 0 à 2 000 V.

Le couplage H. F. avec le gaz se fait, soit par une boucle (*fig.* 1), soit en attaquant deux électrodes en contact avec le gaz (*fig.* 2).

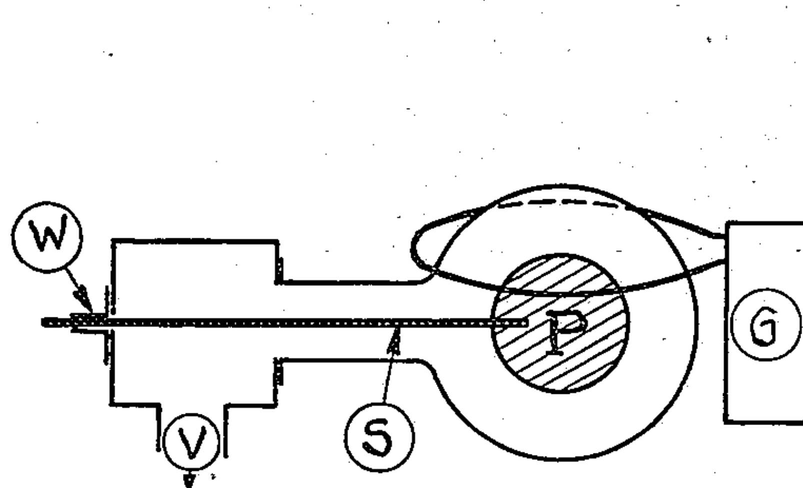


Fig. 1.

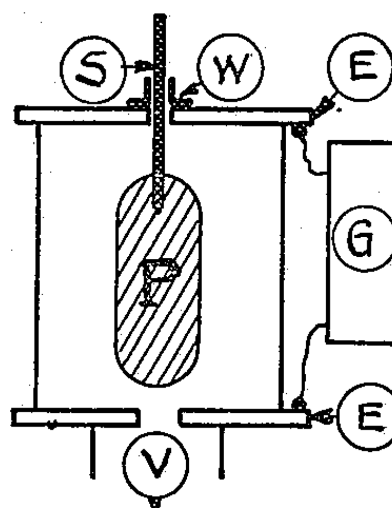


Fig. 2.

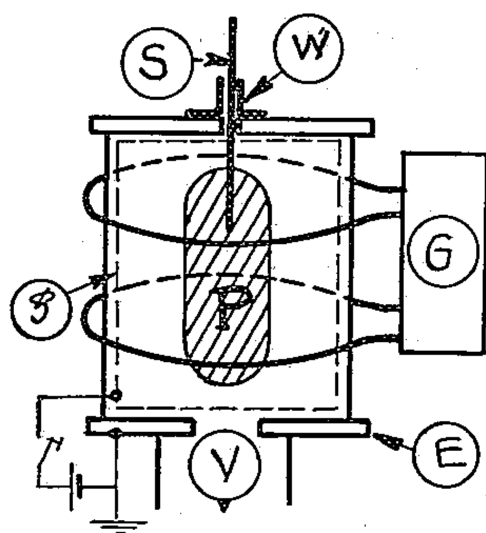


Fig. 3.

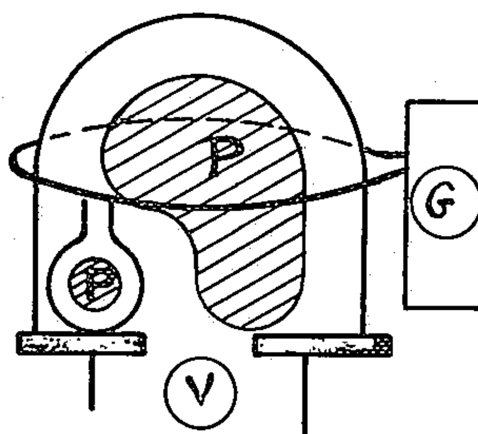


Fig. 4.

Fig. 1 à 4 : G, générateur H. F.; P, plasmoïde; E, électrodes métalliques; S, sonde; W, passage Wilson; V, canalisation de vide; *g*, grille.

Des sondes simples ou doubles sont introduites à l'intérieur de l'enceinte au travers de joints Wilson et peuvent mesurer la densité et la tempé-

rature du plasma. Les caractéristiques de sonde sont relevées périodiquement dans un délai de 0,3 s et les oscillogrammes sont photographiés. Divers gaz ont été admis dans l'enceinte sans modifier le phénomène (N_2, H_2, Ar, H_2O, etc.).

On amorce la décharge H. F. à une pression de l'ordre de 10^{-1} mm Hg. Le plasma remplit alors toute l'enceinte. On garde une fréquence d'excitation fixe et l'on diminue graduellement la pression. Quand le libre parcours moyen des électrons devient du même ordre de grandeur que les dimensions de l'enceinte, on voit le plasma se contracter progressivement et une gaine sombre le sépare des parois. Dans un ballon de Ø = 30 cm, ce phénomène se manifeste pour $p \simeq 10^{-3}$ mm Hg.

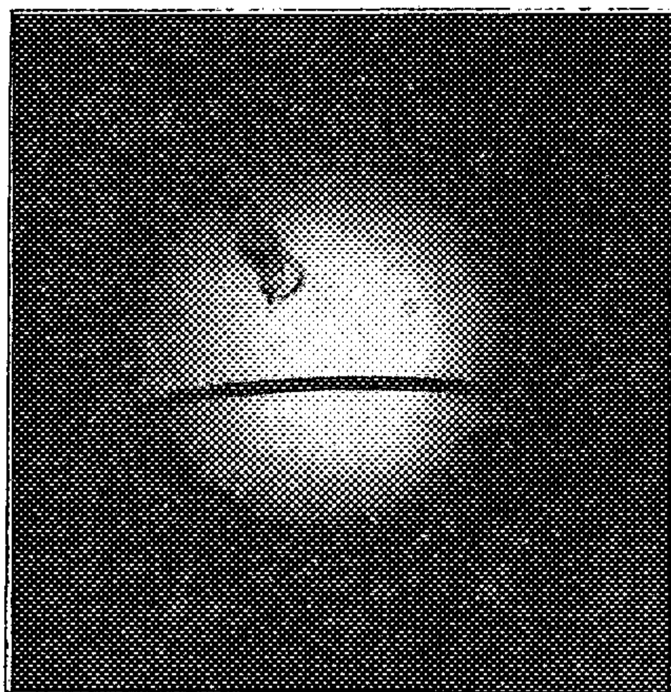


Fig. 5.

Quand la pression continue à décroître, un plasmoïde aux contours très nets s'établit dans l'enceinte (*voir* photo *fig.* 5). Les dimensions du plasmoïde diminuent en général avec la pression dans un domaine de quelques $10^{-5} < p < 10^{-3}$ mm Hg. Au-dessous de ces pressions, le plasmoïde disparaît. Ce phénomène a déjà été observé ([1]), ([2]), ([3]). Résumons quelques faits nouveaux :

Quand le plasmoïde est bien formé on peut diminuer le champ H. F. jusqu'à 0,5 V/cm. Or dans ces conditions, les électrons acquérant dans le champ une énergie inférieure à 1 eV, ne pourraient pas entretenir l'ionisation. Pour expliquer ce paradoxe, nous admettons qu'il existe dans le plasma une force de rappel $f = 4\pi ne^2x$ ([4]). Il y a alors une résonance électronique pour $\omega \simeq \omega_0 = (\sqrt{4\pi ne^2/m})$ dans laquelle les électrons peuvent acquérir des énergies considérables. La charge du plasmoïde est légèrement positive. Placée entre deux électrodes polarisées, il effectue un bond vers l'électrode négative. L'existence du plasmoïde formé semble indépendante de l'émission secondaire des parois. [Par un système de grilles polarisées, nous avons empêché le retour des électrons secondaires formés sur les parois (*fig.* 3)]. Dans un ballon, le plasmoïde est sensiblement sphérique;

dans un cylindre plus haut que large, le plasmoïde est allongé dans le sens de la hauteur, à condition toutefois que le champ H. F. occupe entièrement le cylindre (*fig.* 2). Si l'on introduit dans une cloche un petit ballon, on peut obtenir deux plasmoïdes (*fig.* 4).

Les mesures de température des électrons, effectuées avec une sonde double ([5]) concordent avec celles obtenues par la sonde simple de Langmuir ([6]). Ces températures s'échelonnent entre 10^5 et 4.10^5 °K. En général, pour une fréquence d'excitation donnée, la température augmente quand le plasmoïde se contracte, c'est-à-dire quand la pression gazeuse diminue. Dans ces mêmes conditions n reste constant (*fig.* 6). Une augmentation du champ H. F. n'a alors aucune influence sur T et n.

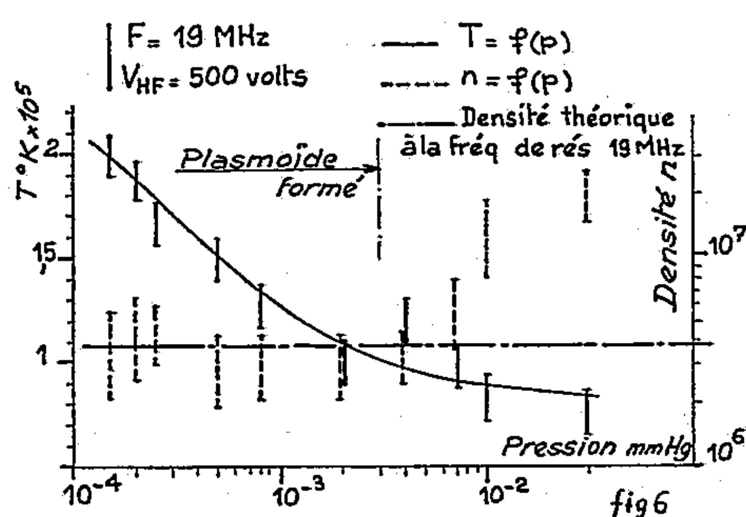


Fig. 6.

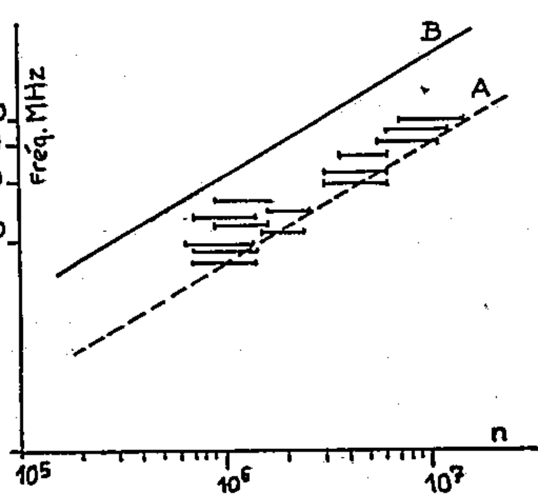


Fig. 7.

Les mesures de densité sont effectuées par les sondes de Langmuir. Dans notre gamme de fréquence n varie entre 10^6 et 10^7. La figure 7 montre la relation entre la densité n du plasmoïde et la fréquence d'excitation f. La courbe théorique A donne la variation de la fréquence propre d'un plasma f_0 en fonction de sa densité n. La courbe B donne $2 f_0$ en fonction de n. Compte tenu des erreurs de mesures on voit que les résultats expérimentaux se situent entre ces deux courbes. Tout se passe comme si la densité électronique s'accordait autour d'une valeur telle que l'excitation H. F. puisse entretenir la résonance propre du plasmoïde.

En outre, nous avons constaté que les dimensions de la gaine séparant le plasmoïde des parois sont toujours du même ordre de grandeur que la longueur de Debye $\Lambda = (\sqrt{\mathrm{KT}/4\pi n e^2})$ calculée d'après nos mesures de n et T.

(*) Séance du 9 décembre 1959.

(1) K. W. WOOD, *Phys. Rev.*, 35, 1930, p. 673.

(2) A. J. HATCH, *Second United Nations Intern. Conference on Peaceful Uses of At. Energy*, 15-P-351.

(3) E. R. HARRISON, *J. Electr. and Control*, 4 octobre 1958, p. 319.

(4) K. COMPTON et I. LANGMUIR, *Rev. Mod. Phys.*, 2, 1930, p. 240; J.-L. DELCROIX, *Introduction à la théorie des gaz ionisés*, p. 117.

(5) E. O. JOHNSON et L. MALTER, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 58.

(6) B. LOEB, *Basic Processes of gaseous Electronics*, p. 329-372.

OPTIQUE. — *Structure hyperfine de la raie* $5d^9\ 6s^2\ 6p\ ^1D_2^0 \rightarrow 6s\ 7s\ ^3S_1$ ($\lambda = 6\,123$ Å) *du mercure.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Cojan** et **Pierre Giacomo**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'analyse de la structure hyperfine de la raie $\lambda = 6123$ Å permet de déterminer les constantes de couplage magnétique et quadrupolaire du niveau $^1D_2^0$ pour les isotopes ^{199}Hg et ^{201}Hg. On trouve $A_{201} = -22,3$ mK, $B_{201} = -25,2$ mK, $A_{199} = 59,6$ mK.

Nous avons étudié la structure hyperfine de la raie $\lambda = 6\,123$ Å au moyen d'un spectromètre interférentiel Fabry-Perot enregistreur ([1]). L'épaisseur de l'étalon a été choisie voisine de 5,7 mm, en fait 5,695 mm, ce qui donne un intervalle spectral libre $\Delta\sigma = 877,9$ mK; les lames sont semi-argentées; l'exploration de la figure d'interférence est obtenue par variation de pression, en fonction linéaire du temps; la lumière transmise par l'étalon, dans un cône de demi-angle au sommet $0,4.10^{-3}$ rad autour de l'axe, tombe sur un photomultiplicateur (RCA 1 P 21, sélectionné). La source est un petit tube de silice fondue, sans électrodes, rempli de vapeur de mercure naturel et d'argon sous une pression de 0,2 mm Hg. La finesse instrumentale est 27 ($\delta\sigma = 33$ mK) limitée en grande partie par la largeur propre des composantes hyperfines étudiées.

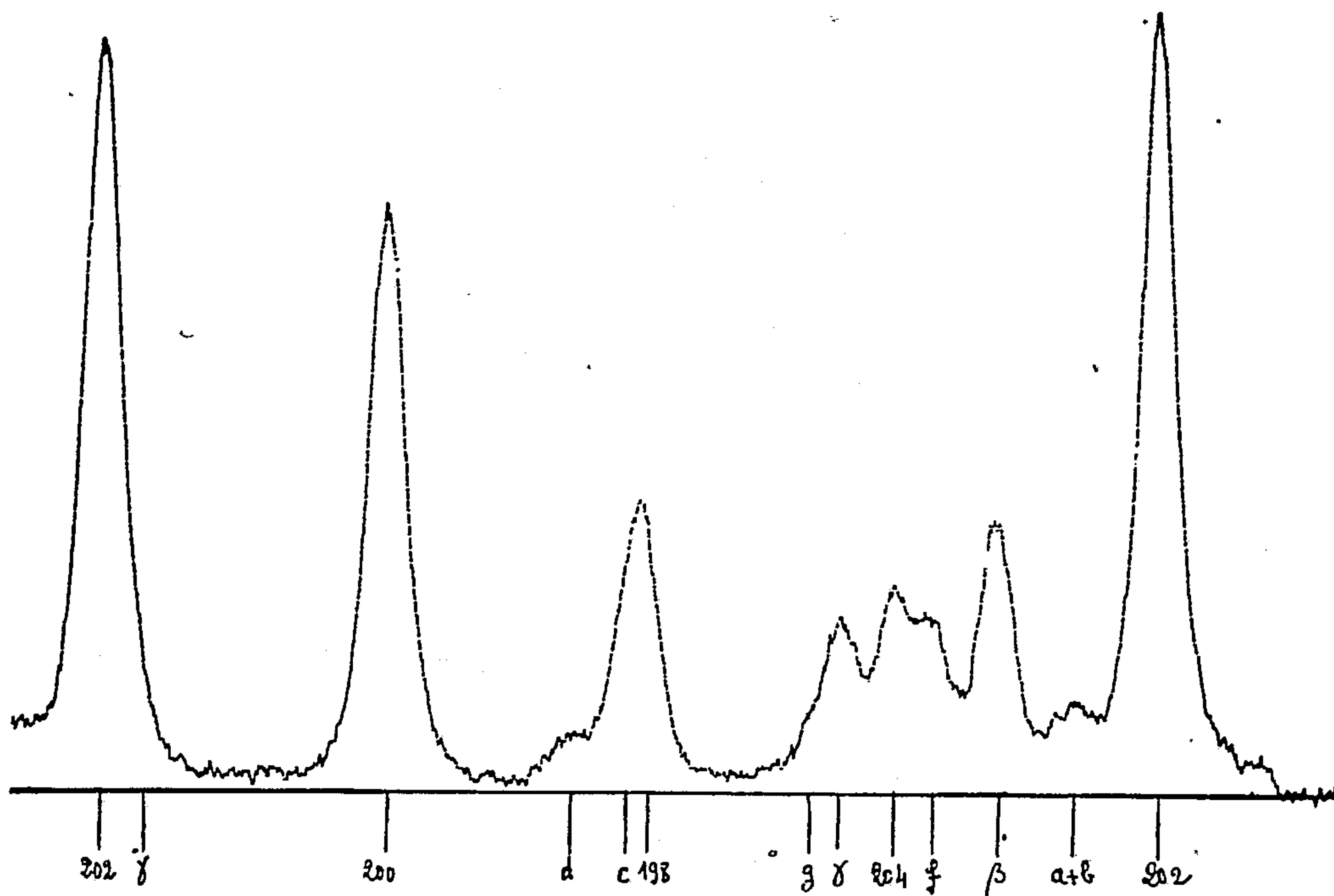


Fig. 1. — $\lambda = 6123$ Å. Enregistrement obtenu avec un étalon d'épaisseur 5,695 mm.

La composante ^{200}Hg étant pure, elle fournit la « fonction d'appareil »; un dépouillement précis des enregistrements (*fig.* 1) est dès lors possible,

même pour les composantes mal résolues. Ce dépouillement, effectué indépendamment par deux opérateurs sur deux enregistrements distincts, donne des résultats parfaitement concordants; les intensités théoriques sont respectées, avec des écarts n'excédant pas le bruit de fond, en particulier pour les composantes des isotopes 200 et 202, intenses et bien isolées; cette raie, peu autoabsorbée, sera donc tout indiquée pour le dosage isotopique, principalement de ^{200}Hg et ^{202}Hg.

La décomposition hyperfine des niveaux des isotopes 199 et 201 est donnée aux tableaux I et II; les positions des composantes hyperfines sont indiquées au tableau III, avec, en regard, les résultats obtenus par Murakawa [2], [3], [4].

Ces résultats permettent en particulier d'évaluer les constantes A et B des couplages magnétique et quadrupolaire nucléaires pour les isotopes

Tableau I.

Structure hyperfine de ^{199}Hg.

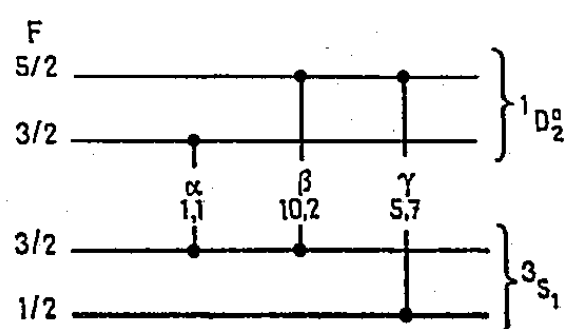
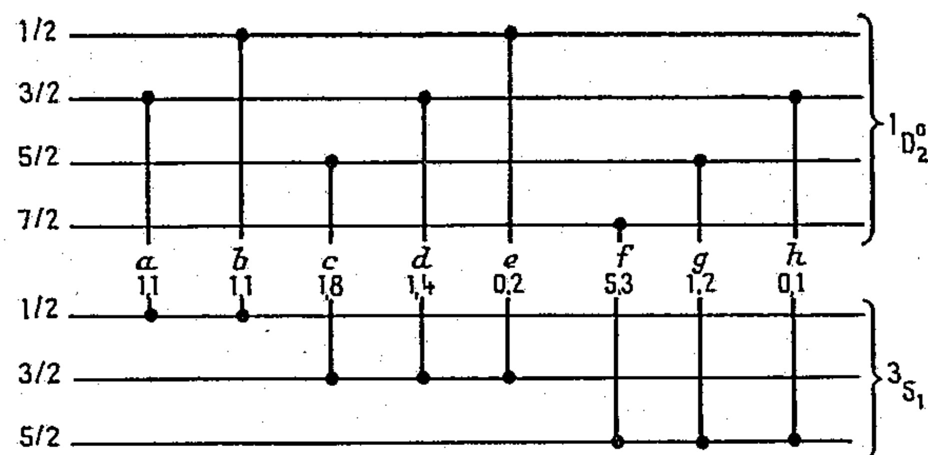


Tableau II.

Structure hyperfine de ^{201}Hg.



impairs 199 et 201. D'après la formule de Casimir, l'énergie d'un terme de nombres quantiques F, I, J, est

$$W = W_0 + C\frac{A}{2} + \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)\,J(J+1)}{2I(2I-1)\,J(2J-1)}B;$$

W_0, énergie du centre de gravité de la structure;
$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$.

On trouve, à partir des valeurs du tableau III, colonne 1 : pour ^{199}Hg, $A = 59{,}6$ mK; pour ^{201}Hg, en utilisant les niveaux 3/2, 5/2, 7/2 du

terme $^1D_2$: A = — 22,3 mK, B = — 25,2 mK; à partir de ces deux constantes, on trouve une séparation de 12 mK entre les niveaux 1/2 et 3/2 du terme $^1D_2$, ce qui reste en bon accord avec la détermination, peu précise, de la différence des nombres d'onde *a* et *b* (15 mK environ).

TABLEAU III.

Positions relatives des composantes hyperfines de $\lambda = 6\,123$ Å
(écarts en millikaisers par rapport à 202).

	Cojan-Giacomo.	Murakawa (2).	Murakawa (3).	Murakawa (4).
204.......	211,8	210	209	209
202.......	0	0	0	0
200.......	—211,8	—209	—213	—213
198.......	—400	—394	—401	—407
α	—824	—851	Non observé	—826
β	—675	—675	»	—677
γ.........	248	246	»	250
a	—735	—739	»	—749
b	—720	Non observé	»	—736
c	—384	»	»	—391
d	—384	»	»	—350
e.........	Non observé	»	»	—338
f.........	176	185	»	175
g.........	276	Non observé	»	272
h	Non observé	»	»	312
201.......	—147 (centre de gravité)			
199.......	105 (»)			

(*) Séance du 9 décembre 1959.

(1) J. Blaise, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 335.
(2) K. Murakawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 5, 1950, p. 429.
(3) K. Murakawa, *Phys. Rev.*, 93, 1953, p. 1232.
(4) K. Murakawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 1624.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres de vibration et structure des cristaux de sulfocyanure d'ammonium.* Note de M. **André Tramer**, transmise par M. Auguste Rousset.

Les différences entre les spectres de KSCN et NH_4SCN sont interprétées comme dues à l'influence des liaisons hydrogène. Le spectre de NH_4^+ montre qu'il existe une forte déformation de l'ion. La fréquence de vibration longitudinale ν_3 et la fréquence dégénérée ν_2 de SCN sont mises en évidence.

Les cristaux de sulfocyanure d'ammonium sont monocliniques; leur maille élémentaire a la symétrie C_{2h}^5 et renferme 4 mol. La structure (¹) peut être regardée comme le résultat d'une déformation de celle de KSCN (²) par suite de la formation des liaisons hydrogène entre les atomes N de l'ion SCN^- et les atomes H des ions NH_4^+.

Le dénombrement des fréquences actives en diffusion et en absorption est donné dans le tableau suivant :

		Raman.	Infrarouge.
A_g...	$6T + 2R_{(CNS^-)} + 3R_{(NH_4^+)} + \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + 9\nu_{(NH_4^+)}$	XX, YY, ZZ, XZ	*ia*
A_u...	$5T + 2R_{(CNS^-)} + 3R_{(NH_4^+)} + \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + 9\nu_{(NH_4^+)}$	*ia*	p_X
B_g...	$6T + 2R_{(CNS^-)} + 3R_{(NH_4^+)} + \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + 9\nu_{(NH_4^+)}$	XY, YZ	*ia*
B_u...	$4T + 2R_{(CNS^-)} + 3R_{(NH_4^+)} + \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + 9\nu_{(NH_4^+)}$	*ia*	p_X, p_Z

où T désigne des translations, R les librations, ν_1, ν_2, ν_3, les fréquences internes de SCN^- avec les notations de Kohlrausch (³), X, Y, Z, les axes de l'ellipsoïde des indices ($Y \equiv b$).

L'analyse plus détaillée de la structure permet d'établir la forme des tenseurs de polarisabilité et des moments électriques : pour les vibrations Σ (ν_1 et ν_3) de l'ion SCN^-, on a

$$A_u : p_Y, \quad B_u : p_Z, \qquad A_g \begin{vmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(a+b) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(a+b) \end{vmatrix}, \qquad B_g \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(a+b) \\ 0 & \frac{1}{2}(a+b) & 0 \end{vmatrix}.$$

Pour les vibrations π (ν_2 et librations) de SCN^-, en supposant que la cessation de la dégénérescence les décompose en une vibration dans le plan YZ (a) et une perpendiculaire au plan (b)

$$(a) \begin{cases} A_u : p_Y, \\ B_u : p_Z, \end{cases} \qquad A_g : \sqrt{2}\,a \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \qquad B_g : \sqrt{2}\,a \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix};$$

$$(b) \begin{cases} A_u : p = 0\,(ia), \\ B_u : p_X, \end{cases} \qquad A_g : \quad a \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \qquad B_g : \quad a \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Les données sur le spectre Raman [4] et infrarouge [5], [6] sont fragmentaires. Nous avons étudié le spectre de diffusion et d'absorption des monocristaux orientés (obtenus par évaporation des solutions alcooliques et le spectre d'absorption des cristaux pulvérisés :

Spectre infrarouge.

ν.	I.	Éléments.	Symétrie.	Type.
752	F	p_Y, p_Z	$A_u + B_u$	$\nu_1(\Sigma)_{SCN^-}$
755 ?	f	p_X	$A_u + B_u$	
937	m	p_Y, p_Z	$A_u + B_u$	$2\nu_{2b}(\Sigma)_{SCN^-}$
951	m			$2\nu_a(\Sigma)_{SCN^-}$
1 077	f	p_Y, p_Z	$A_u + B_u$	$\nu_4(F)_{NH_4^+} - R_{NH_4^+}$?
1 125	f	p_X	B_u	
1 220	tf	p_X	B_u	$\nu_1 + \nu_{2b}(\pi_b)_{SCN^-}$
1 232	tf	p_Y, p_Z	$A_u + B_u$	$\nu_1 + \nu_{2a}(\pi_a)_{SCN^-}$
∼1 420	F	$p_X > p_Y, p_Z$	A_u, B_u	$\nu_4(F)_{NH_4^+}$
∼1 670	m	p_X, p_Y, p_Z	A_u, B_u	$\nu_2(E)_{NH_4^+}$
∼1 750	f	p_X, p_Y, p_Z	A_u, B_u	$\nu_4(F)_{NH_4^+} + R_{NH_4^+}$
∼1 965	f, tL	p_X	B_u	$\nu_3 - R(\pi)_{SCN^-}$
∼2 010	f, tL	p_X	B_u	
2 020	m	p_Y, p_Z	A_u, B_u	?
2 072	tf	p_Y, p_Z	A_u, B_u	$\nu_3(\Sigma)_{SCN^-}$
2 083	f	p_X	–	$\nu_3(\Sigma)$ longitudinal
∼2 110	f, tL	p_X	B_u	$\nu_3 + R(\pi)_{SCN^-}$
∼2 140	f, tL	p_X	B_u	
2 815	f	Étudié uniquement dans les poudres		$2\nu_4(F)_{NH_4^+}$
2 860	f			
3 047	F			$\nu_1(A)_{NH_4^+}$
3 120	tF			$\nu_3(F)_{NH_4^+}$
3 215				

Spectre Raman.

ν.	I.	Éléments.	Symétrie.	Type.
25	tf	?	?	–
47	tF	XY	B_g	R_{SCN^-} (*a*)
53	tF	XZ	B_g	R_{SCN^-} (*b*)
65	tf	?	?	–
88	tF	YY, ZZ, XX	A_g	R_{SCN^-} (*a*)
97	tF	XZ	A_g	R_{SCN^-} (*b*)
147	F	XY, YZ	B_g	–
170	m	XY ?	B_g ?	–
190	m	ZZ ?	A_g ?	–
300	tf	?	?	$R_{NH_4^+}$?
465	tf	XZ ?	A_g	ν_{2SNC^-}
479	tf	XY ?	B_g	
753	m	XX, YY, ZZ, YZ	$A_g + B_g$	ν_{1SNC^-}
945 (double)	f	?	?	$2\nu_{2SNC^-}$
1 150	tf	?	?	$\nu_4(F)_{NH_4^+} - R_{NH_4^+}$?

ν.	I.	Éléments.	Symétrie.	Type.
1 350 ?	tf	?	?	$\nu_4(F)_{NH_4^+}$
1 405	m	YZ	B_g	
1 409	m	XZ	A_g	
1 445	m	XZ, ZZ	A_g	
1 668	m	XY	B_g	$\nu_2(E)_{NH_4^+}$
1 686	f	XZ	A_g	
2 062	TF	YY, ZZ, XX, XZ	A_g	$\nu_{3\,SNC^-}$
2 073	TF	YZ, XY	B_g	
2 850	tf	?	?	$2\nu_{4\,NH_4^+}$
3 050	mL	Dépolarisé	–	$\nu_1(A)_{NH_4^+}$
3 140	f, tL	»	–	$\nu_3(F)_{NH_4^+}$
3 220	f, tL	»	–	

L'état de polarisation des raies des vibrations internes de SCN^- est en accord avec les prévisions fondées sur la structure. La bande des vibrations longitudinales ν_3 de SCN^- a été trouvée dans le spectre d'absorption.

La comparaison avec le spectre de KSCN [7] montre certains changements de fréquences, surtout pour la vibration ν_3 de la liaison C≡N qui prend directement part aux liaisons intermoléculaires.

La fréquence dégénérée ν_2 et sa première harmonique ont été observées pour la première fois dans le spectre de diffusion; les raies sont doubles et leurs fréquences abaissées par rapport à celle de KSCN.

Le spectre des fréquences internes de NH_4^+ confirme l'existence des liaisons hydrogène et une forte déformation de l'ion.

Le spectre des fréquences externes contient les raies de fréquences plus élevées (170-300 cm^{-1}), qui peuvent être attribuées aux vibrations des liaisons hydrogène. La fréquence vers 300 cm^{-1} semble apparaître aussi en combinaison avec la fréquence $\nu_4(F)_{NH_4^+}$ dans le spectre d'absorption. Ces faits suggèrent l'attribution de cette dernière fréquence, à la torsion des ions NH_4^+.

La forte intensité et l'état de polarisation permettent d'attribuer les doublets observés dans le spectre Raman à 47-53 et 88-97 cm^{-1} aux librations des ions SCN^-.

(1) Z. V. Zvonkova et G. S. Zhdanov, *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 23, 1949, p. 1496.
(2) H. P. Klug, *Z. Kristall.*, 85, 1933, p. 214.
(3) K. W. F. Kohlrausch, *Ramanspektren*, Leipzig, 1933.
(4) P. Krishnamurti, *Ind. J. Phys.*, 5, 1930, p. 183.
(5) F. A. Miller et Wilkins, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1253.
(6) T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4340.
(7) A. Tramer, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2530.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Perturbation à basse température de l'acide bromhydrique en solution gazeuse, liquide, solide dans l'argon, l'azote et l'oxygène.* Note de MM. **Hai Vu** et **Georges C. Turrell**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude de la bande fondamentale de BrH (2 559 cm^{-1}), perturbée par l'argon, l'azote et l'oxygène, passant successivement à l'état liquide et à l'état solide, soit par augmentation de densité, soit par abaissement de température, soit par les deux moyens conjugués. Comparaison des résultats, obtenus pour la branche Q, avec ceux de la bande fondamentale de ClH.

Nous avions étudié dernièrement (1), (2) les perturbations à basse température (— 80° C, — 195° C) de la bande fondamentale de l'acide chlorhydrique en présence de perturbateurs non polaires (argon, azote, oxygène). Nous avons déjà signalé que l'étude de ces perturbations est très intéressante à basse température, où la branche Q est plus fine et plus intense.

Pour mieux connaître ce phénomène d'induction de la branche Q, nous avons, dans le présent travail, effectué l'étude de la bande fondamentale d'une molécule différente, celle de BrH (2 559 cm^{-1}) (3), perturbée par l'argon, l'azote, l'oxygène, ces perturbateurs passant successivement de l'état gazeux à l'état liquide, puis solide, soit par augmentation de la densité, soit par abaissement de la température, soit par les deux moyens conjugués.

Nous donnons ci-dessous un aperçu des principaux résultats qui ont été obtenus :

1. La figure 1, où se trouvent trois groupes de courbes notés *a*, *b*, *c* correspond au cas où le perturbateur est l'argon :

a. la figure 1 *a* correspond à de l'argon à l'état gazeux. La concentration en acide bromhydrique est très faible (0,5 am.). La perturbation a la même allure qu'avec l'acide chlorhydrique (1) : la branche Q apparaît à peu près à l'emplacement de la fréquence $\nu_0 = 2\ 559\ cm^{-1}$, puis se déplace vers les grandes longueurs d'onde;

b. la figure 1 *b* correspond à de l'argon à l'état liquide (— 145 °C). On voit que, quand la pression et par suite la densité augmentent, le sommet de la branche Q dépasse nettement la hauteur des branches P et R. Il y a donc ici une différence avec le cas de la molécule ClH, pour laquelle la branche Q reste faible, et ne dépasse jamais la branche R même pour des pressions atteignant 1400 kg/cm^2 à — 170° C (2);

c. la figure 1 *c* correspond à de l'argon à l'état solide (— 195° C et 1500 kg/cm^2). Dans l'argon solide, quand on abaisse la température au-dessous du point de transformation (— 184° C), il y a précipitation lente et quasi totale des molécules BrH (phase orthorhombique). Durant cette phase transitoire, on voit apparaître sur le spectre plusieurs raies, notamment à 2 396, 2 425, 2 433 et 2 470 cm^{-1}. Ces raies évoluent ensuite

avec le temps, plus ou moins rapidement, selon que la concentration en BrH est plus ou moins forte. Les deux courbes de la figure 1 *c*, qui ont été obtenues par soustraction de la bande du CO_2 atmosphérique, montrent l'évolution du spectre dans le temps durant cette phase transitoire, sous 1500 kg/cm² et à — 195° C. La courbe la plus basse correspond au début de l'évolution, et celle la plus haute (trait plein) à la forme stable du spectre : il semble que, durant cette période, les molécules BrH cherchent à se grouper entre elles. Les différentes raies, qui apparaissent, et leur évolution dans le temps marquent les différentes étapes de ce regroupement. Une étude détaillée sera publiée ultérieurement.

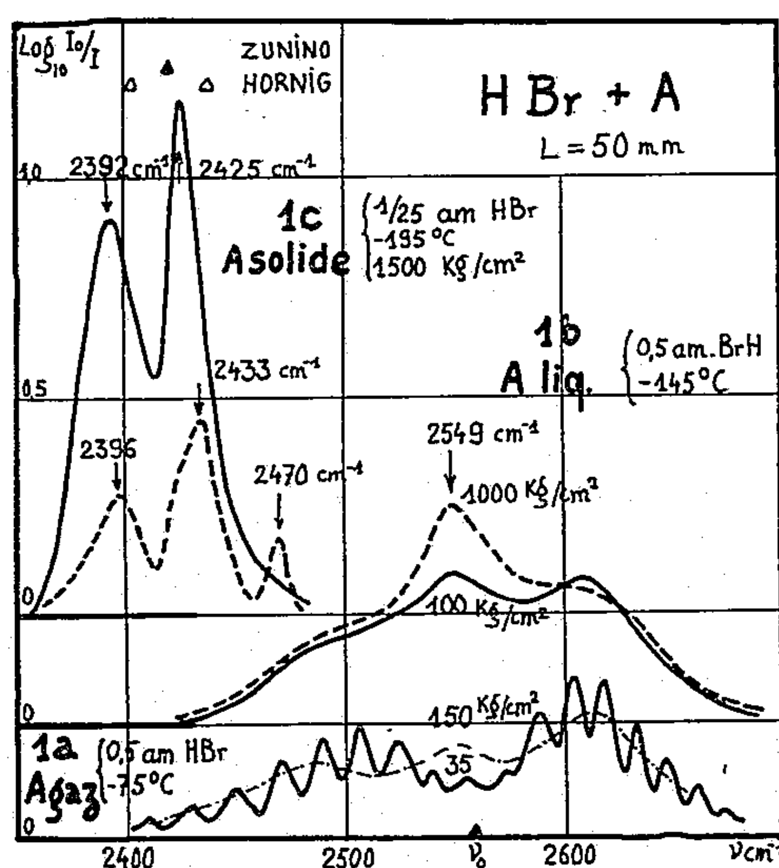


Fig. 1.

2. La figure 2 correspond au perturbateur azote. Dans ce cas nous sommes gênés par la proximité de la bande d'absorption induite de l'azote. L'évolution du spectre est semblable à celle qu'on observe dans le cas de l'acide chlorhydrique. La branche Q augmente d'intensité au détriment des branches P et R, quand la densité augmente ou quand la température baisse. Il n'y a aucune discontinuité d'allure dans l'évolution du spectre, quand l'azote passe de l'état gazeux à l'état liquide puis à l'état solide. Cependant, il y a précipitation partielle au passage du point de transformation. Contrairement aux résultats obtenus dans l'argon solide, la bande à 2 547 cm^{-1} est la branche Q correspondant aux molécules isolées de BrH dissoutes dans l'azote solide; le spectre de BrH solide (en précipité) n'est pas observable, à cause de la bande induite de l'azote.

3. La figure 3 donne la perturbation par l'oxygène gazeux (courbes en pointillés) et par l'oxygène liquide (trait plein). Nous n'avons pas pu solidifier l'oxygène, dont le point de solidification est trop bas (— 218,4° C). D'ailleurs de toutes façons, il y a précipitation presque totale d'acide

bromhydrique au passage du point de transformation. On voit ici encore que la branche Q dépasse nettement en intensité les branches P et R.

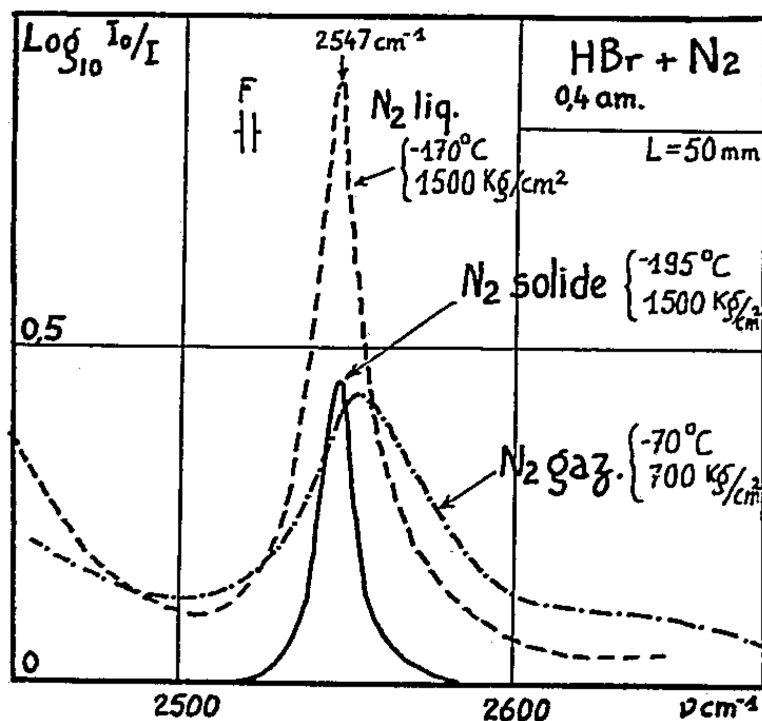


Fig. 2.

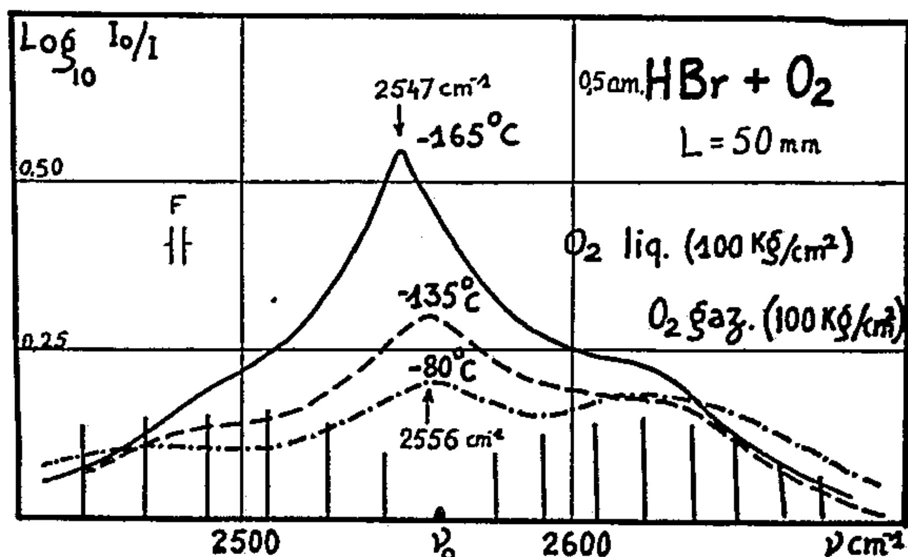


Fig. 3.

Nous voyons donc d'après ces résultats que, dans des conditions similaires, la perturbation semble être plus importante pour l'acide bromhydrique que pour l'acide chlorhydrique. Cela paraît d'ailleurs assez surprenant car l'acide bromhydrique a un moment dipolaire plus faible ($0,8.10^{18}$ u. é. s. C. G. S. contre 1,08 pour l'acide chlorhydrique). Par contre, le déplacement vers les grandes longueurs d'onde de la branche Q est nettement plus faible aussi bien avec l'azote qu'avec l'oygène.

	$\Delta\nu_{BrH}$.	$\Delta\nu_{ClH}$.
Dans l'azote solide (1 500 kg/cm², — 195 °C)	12 cm⁻¹	31 cm⁻¹
» l'oxygène liquide (100 kg/cm², — 165 °C)..................	12 »	15 »
» l'argon liquide (1 000 kg/cm², — 145 °C)..................	10 »	15 »

(¹) H. Vu et B. Vodar, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(²) H. Vu et B. Vodar, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2469.
(³) R. Coulon et H. Vu, *Comptes rendus*, 245, 1959, p. 2247.

(Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Indice de réfraction du nitrobenzène dans l'infrarouge.* Note de Mme **Mireille Cameo**, présentée par M. Jean Lecomte.

Mesure, à partir des spectres de réflexion, de l'indice de réfraction dans l'infrarouge du nitrobenzène et de quelques dérivés disubstitués du benzène.

Nous avons déterminé, à partir du spectre de réflexion, l'indice de réfraction du nitrobenzène de 6 à 15 μ, région où les bandes d'absorption sont trop nombreuses et trop fortes pour que, d'une part, la méthode du prisme au minimum de déviation, celles des interférences, d'autre part, puissent être employées.

Nous avons utilisé un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 112 à quadruple passage, à prisme de NaCl, auquel s'adapte un système permettant de faire réfléchir sur l'échantillon des radiations venant de la source.

Pour calculer le pouvoir réflecteur, nous avons enregistré, tout d'abord, le spectre de réflexion du nitrobenzène, et nous l'avons comparé au spectre réfléchi par un miroir aluminé (*a*). Nous ne pouvions procéder à un tel enregistrement qu'après avoir vérifié que la vapeur du nitrobenzène en équilibre à la surface du liquide ne causait pas une absorption qui fausserait

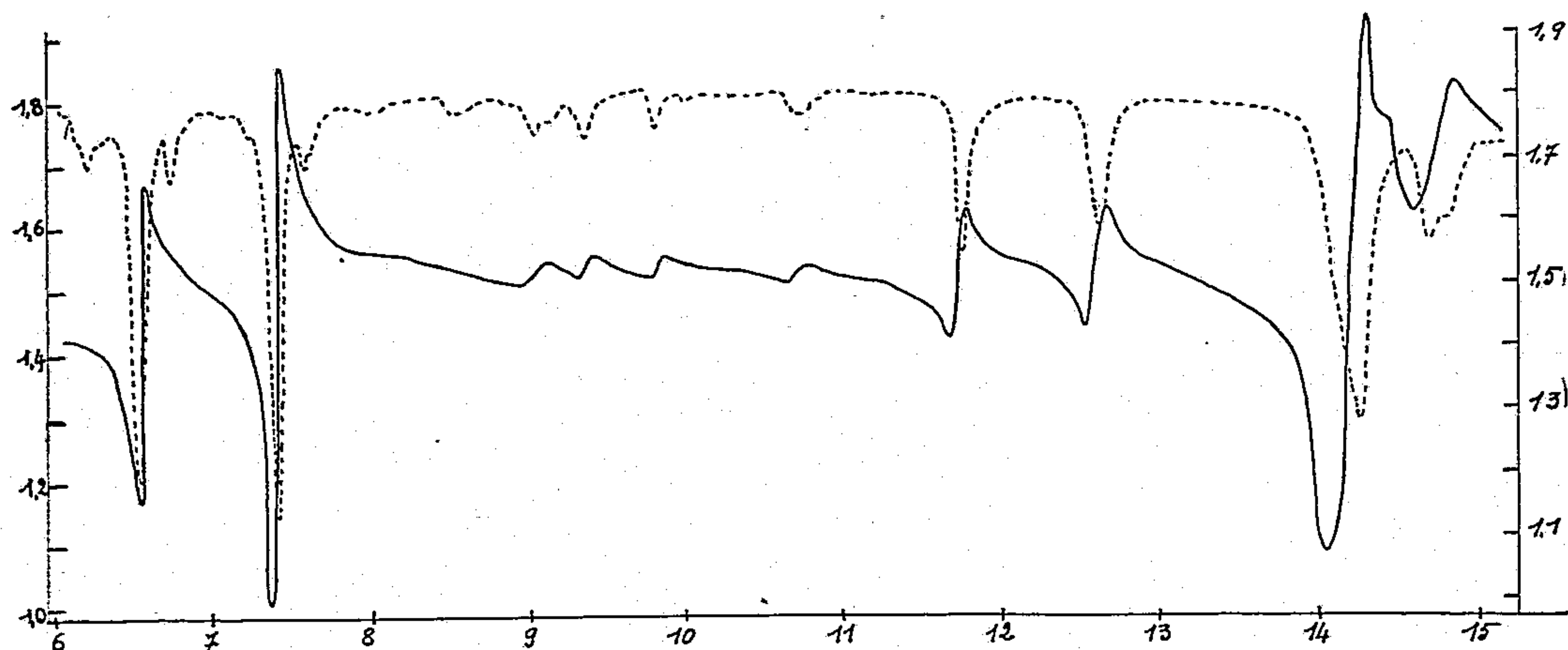


Fig. 1. — Nitrobenzène.
———— courbe de dispersion
(abscisses : longueurs d'onde en microns; ordonnées : indice de réfraction);
- - - - - - spectre d'absorption
(abscisses : longueurs d'onde; ordonnées : unités arbitraires).

nos résultats. Ainsi la méthode, qui ne peut s'appliquer ni au benzène, ni au chloroforme, ni au tétrachlorure de carbone, en raison de leur tension de vapeur relativement importante à la température ambiante, s'avère utilisable dans le cas du nitrobenzène.

Dans une autre suite de mesures (*b*), nous avons enregistré le spectre de réflexion du nitrobenzène, à travers une cuve fermée à sa base par une lamelle de ClNa, et nous l'avons comparé au spectre de la lamelle seule, selon une méthode décrite précédemment [1].

Dans le premier cas (*a*), l'équation, qui relie l'indice de réfraction n, l'indice d'absorption χ, et le pouvoir réflecteur R, s'écrit

$$\text{(I)} \qquad n^2+\chi^2-2n\left(\frac{1+R}{1-R}\right)+1=0.$$

Dans le deuxième cas (*b*), nous appliquons la formule précédemment établie [1] :

$$\text{(II)} \qquad n^2+\chi^2+n\left[n_1^2+1-\frac{4n_1(n_1^2+1)}{n_1^2+1-A(n_1-1)^2}\right]+n_1^2=0$$

n_1 étant l'indice du chlorure de sodium et A, le rapport des élongations mesurées, à chaque longueur d'onde, en présence ou en l'absence de la substance.

En soustrayant les formules (I) et (II), dans la région où l'indice d'absorption n'est pas négligeable, on obtient

$$\text{(III)} \qquad n=\frac{1-n_1^2}{n_1^2+1-\dfrac{4n_1(n_1^2+1)}{n_1^2+1-A(n_1-1)^2}+2\dfrac{1+R}{1-R}}.$$

Dans les zones, où χ^2 reste négligeable, avec (I) nous arrivons à

$$\text{(IV)} \qquad n=\frac{1+R\pm 2\sqrt{R}}{1-R}.$$

Ces différentes formules conduisent aux résultats résumés par la figure 1, qui représente la variation de l'indice du nitrobenzène entre 6 et 15 μ.

En principe, connaissant n nous pourrions grâce à la formule (I), arriver à l'indice d'absorption, mais un simple calcul d'erreur nous montre que, pour des valeurs de χ inférieures à 0,5, ce qui est presque toujours le cas pour les liquides organiques, l'erreur possible reste du même ordre de grandeur que les valeurs calculées. Pour mesurer χ, il faudra donc recourir à des mesures d'absorption.

En conclusion, la mesure de la réflexion dans l'infrarouge permet ainsi d'obtenir l'indice de réfraction du nitrobenzène dans des régions de dispersion anomale, zones où le spectre d'absorption présente des bandes très intenses. La précision de ces valeurs est de 0,02 environ, à l'endroit des bandes d'absorption intenses, et cinq fois plus grande dans des zones de plus faible dispersion. Cette erreur peut paraître importante, lorsqu'on la compare à celle des méthodes classiques de mesure de l'indice de réfraction. Mais il faut bien tenir compte du fait que justement ces mêmes méthodes ne s'appliquent pas dans notre cas.

Des mesures analogues ont aussi été effectuées, dans la même région, pour l'orthodichlorobenzène et l'orthochlorobromobenzène, qui présentent

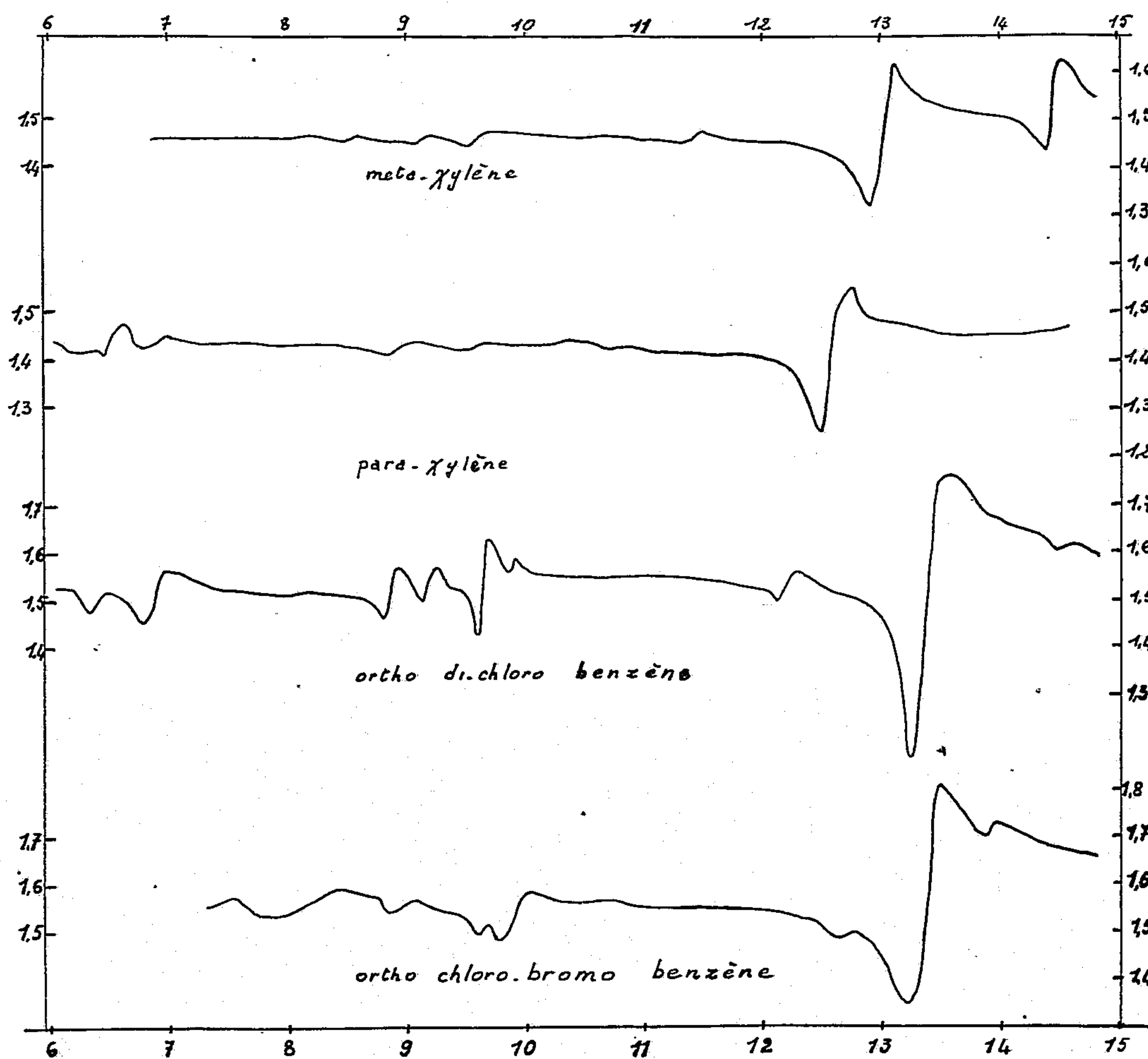


Fig. 2. — Courbes de dispersion du métaxylène, paraxylène, orthodichlorobenzène, orthobromochlorobenzène. (abscisses : longueurs d'onde en microns; ordonnées : indice de réfraction).

également deux très fortes anomalies de dispersion. La figure 2 nous montre que l'indice de réfraction des méta- et paraxylènes présente des anomalies moins marquées.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1642.

LUMINESCENCE. — *Recherches expérimentales sur les spectres continus des gaz rares.* Note de M. **François Gans**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude du spectre continu, émis dans un tube à décharge contenant un gaz rare, en faisant varier séparément ou simultanément, la nature et la pression du gaz, la tension aux bornes, la puissance dépensée dans le tube, etc.

Le spectre de la lumière émise par les lampes « éclair électronique », couramment employées aujourd'hui en photographie, présente un certain nombre de raies, qui se superposent à un fond continu nettement visible, dont l'origine est encore mal expliquée.

Il est intéressant de chercher à élucider le mécanisme de cette émission, ne serait-ce que pour des raisons techniques, l'énergie lumineuse présente dans le fond continu, formant une fraction importante de l'énergie émise totale.

Nous avons, à cette fin, étudié des tubes analogues aux lampes « éclair », en faisant varier les paramètres expérimentaux de la décharge : nature et pression du gaz contenu dans le tube, tension de charge du condensateur disposé aux bornes du tube, courant traversant celui-ci, longueur et diamètre de la colonne gazeuse.

Le circuit d'alimentation était, à quelques détails près, celui qui a été décrit dans la littérature sous le nom de « montage lumière blanche » (1) qui permet, à l'aide d'un éclateur disposé en série avec le tube, de retarder à volonté l'instant de la décharge, d'appliquer aux électrodes une tension sensiblement supérieure à la tension d'allumage du tube et, enfin, de synchroniser aisément la succession des éclairs avec un phénomène extérieur. Cette dernière propriété est utile dans l'étude du rayonnement infrarouge de ces sources; elle a été mise à profit dans un montage déjà décrit (2).

On a alimenté le tube par un condensateur de 0,5 μF chargé à des tensions comprises entre 2 000 et 6 000 V.

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés ainsi :

1° La répartition spectrale de la lumière émise, en fonction de la longueur d'onde, peu différente, dans le visible, de celle d'un corps noir à 3 800° K, passe par un maximum vers 1 μ, et redescend pour s'annuler complètement vers 3 μ. Elle s'élève à nouveau entre 9 et 11 μ, et l'on a pu vérifier que ce dernier effet n'est pas dû à l'échauffement du tube au cours du fonctionnement.

2° Lorsqu'on fait croître la puissance dépensée dans le tube, on constate que la puissance émise dans le fond continu croît. Il s'en faut cependant de beaucoup que cette croissance soit régulière.

D'abord rapide, elle se ralentit quand la tension aux bornes de tubes

de 30 cm de long atteint 3 500 V environ, puis s'accélère à nouveau vers 5 000 V. L'effet se montre particulièrement net lorsque le gaz étudié est l'argon.

3° Quand la puissance dépensée dans le tube croît, la répartition spectrale se modifie. En général, la proportion de bleu dans le spectre croît, mais on rencontre de nombreuses exceptions à cette règle. Les anomalies apparaissent en même temps que celles qui ont été signalées dans la variation des intensités avec la puissance.

4° La répartition spectrale se modifie lorsqu'on change la nature du gaz contenu dans le tube. En général, la proportion de bleu augmente lorsqu'on remplit le tube avec les gaz rares de faible poids atomique. On observe également des anomalies dans le domaine déjà signalé de variation des paramètres électriques.

5° Quand, à puissance dépensée constante, ou à courant traversant la colonne constant, la pression du gaz varie de 1 à 32 mm Hg, le flux lumineux émis augmente, mais cette croissance, ici encore, n'est pas régulière.

6° Lorsqu'on remplit le tube avec les gaz rares de nombre atomique croissant, le flux émis croît, de façon variable suivant les conditions expérimentales, mais, dans le domaine de variation des paramètres étudié, approximativement comme les nombres suivants : 1 (He), 2 à 3 (Ne), 20 à 25 (A), 35 à 50, 80 à 150 (Xe).

Ces résultats sont difficilement explicables par les théories actuellement admises. Nous tenterons, dans une publication ultérieure, d'en proposer une interprétation plus satisfaisante.

(1) M. LAPORTE, *J. Phys. Rad.*, 7e série, 9, 1938, p. 228.
(2) F. GANS, *Rev. Univ. Mines*, B, 102, 1959, p. 426.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'onctuosité et de la constante diélectrique de lubrifiants en présence de gaz ammoniac en fonction de la pression.* Note (*) de MM. **Grégoire Volovick** et **Henri Damany**, présentée par M. René Thiry.

Étude des variations de l'onctuosité et de la constante diélectrique de lubrifiants en présence de gaz ammoniac NH_3 à différentes pressions. Variation de l'onctuosité limite en fonction de la constante diélectrique limite du couple gaz-huile.

Le gaz ammoniac NH_3 étant très employé dans les machines frigorifiques, il nous a paru intéressant d'étudier son action sur l'onctuosité des lubrifiants en fonction de la pression afin de compléter l'étude que nous avons entreprise sur les gaz frigorigènes [1], [2], [3]. Nous avons mesuré également, en fonction de la pression, la constante diélectrique du couple huile + gaz ammoniac pour essayer de voir le rôle joué dans la variation de l'onctuosité par les phénomènes électrostatiques.

Les mesures de constante diélectrique du couple huile + gaz ont été faites par la méthode du pont en courant alternatif décrite par ailleurs [1].

Nous avons opéré à température constante, 25° C, le récipient haute pression étant plongé dans un bain à cette température.

La courbe (*fig.* 1) montre les variations de la constante diélectrique ε en

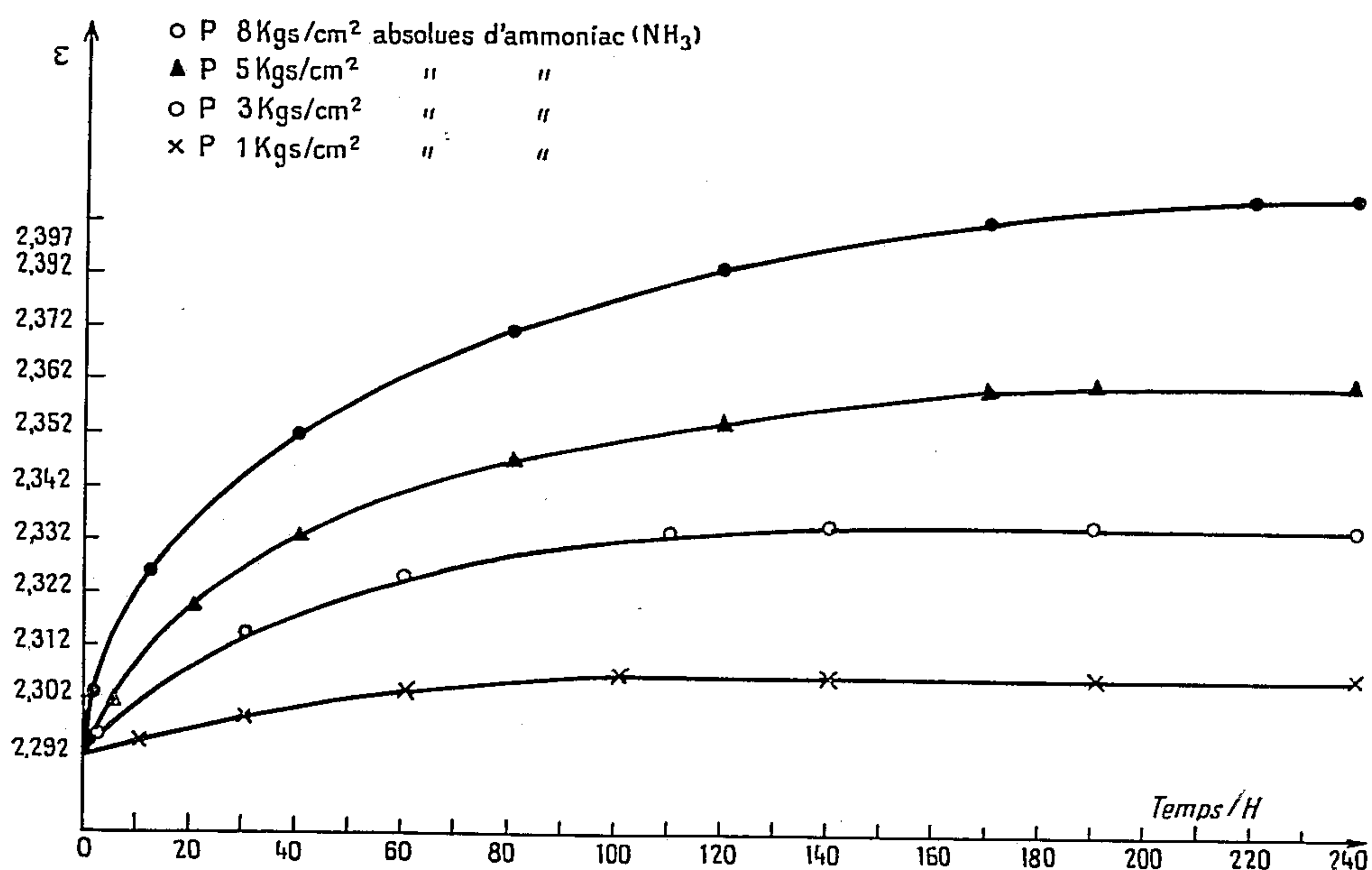


Fig. 1.

fonction du temps t, à différentes pressions, du couple huile + gaz. On constate que l'équilibre met un temps très long à s'établir, de 5 à 10 jours

suivant la pression. Nous avions déjà observé un phénomène semblable, mais beaucoup moins prononcé dans le cas du chlorure de méthyle ([2]).

D'autre part, pour chaque pression, l'onctuosité décroît en passant par plusieurs paliers provisoires ([4]) pour enfin aboutir au palier définitif au bout d'une dizaine d'heures. On constate donc que l'équilibre s'établit beaucoup plus vite pour l'onctuosité parce que le lubrifiant se présente sous la forme d'un film mince dont la surface est très importante par rapport au volume, que pour la constante diélectrique parce que dans le condensateur de mesure qui contient 21 cm^3 du lubrifiant, la surface en contact avec le gaz est faible par rapport au volume, et la dissolution du gaz s'effectue beaucoup plus lentement.

L'expérience nous a donné pour l'onctuosité limite à différentes pressions en présence d'ammoniac les valeurs suivantes :

Pressions (kg/cm^2) absolues...	0	1	3	5	8
Onctuosité limite..............	0,310	0,300	0,280	0,260	0,240

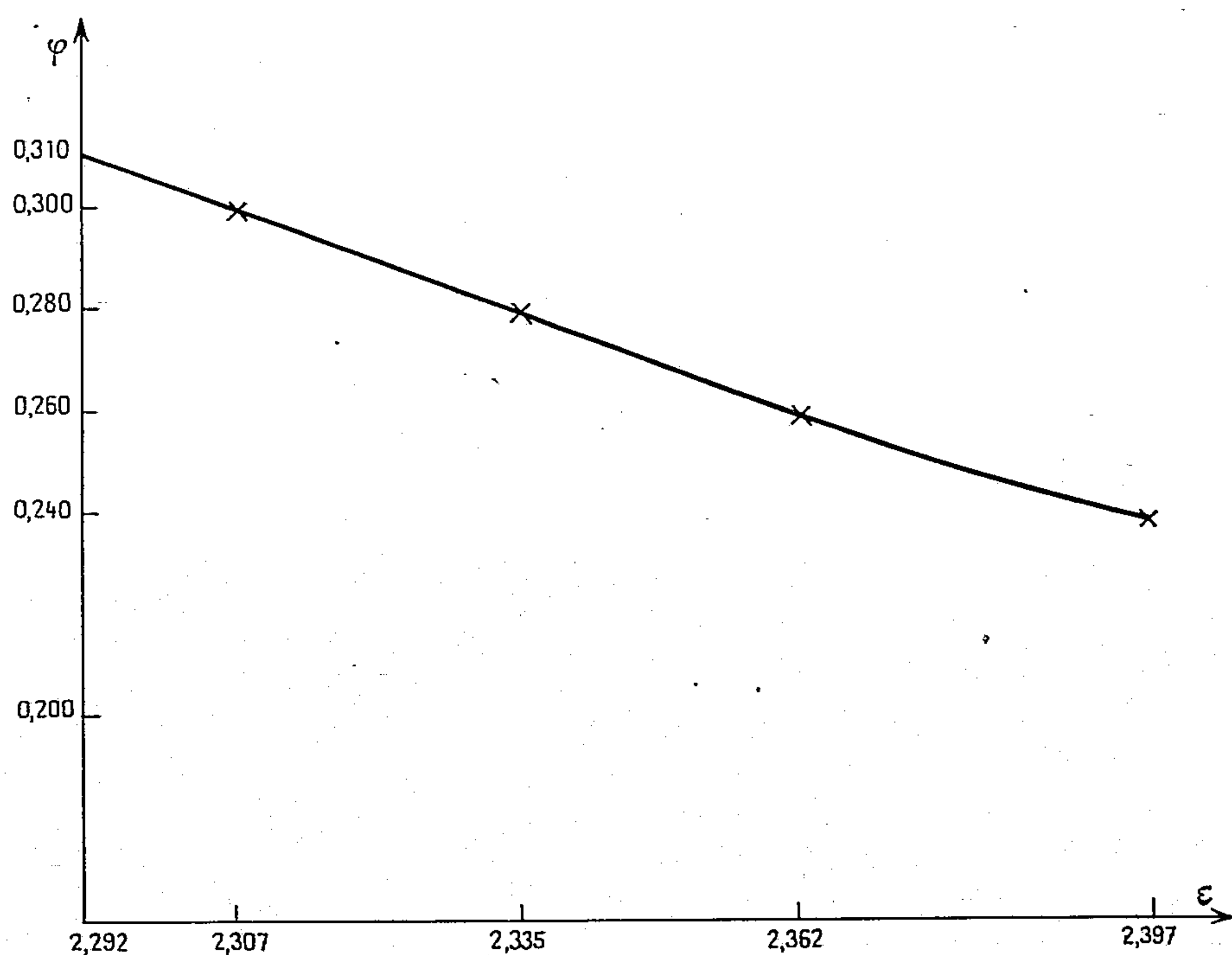


Fig. 2.

La courbe de la figure 2, sur laquelle nous avons porté en abscisse et en ordonnée les valeurs limites de ε et de φ, précise la variation de l'onctuosité en fonction de la constante diélectrique.

Conclusion. — On retrouve ici pour NH_3 une courbe $\varphi = f(\varepsilon)$ dont l'allure est la même que celles des courbes analogues pour CF_2, Cl_2 ([1]) et CH_3Cl ([2]); remarquons que ces trois gaz frigorigènes sont tous polaires. Par contre pour CO_2, gaz non polaire ([3]), φ varie en fonction de ε en sens

contraire (croissance). Il y a là un point de départ possible pour une interprétation théorique du phénomène, mais il semble nécessaire de compléter les mesures par l'étude de la solubilité de ces différents gaz dans les lubrifiants.

(*) Séance du 9 décembre 1959.
(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 302.
(2) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 483.
(3) *Comptes rendus*, 242, 1955, p. 1986.
(4) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 916.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Recristallisation secondaire et recristallisation par écrouissage critique de l'uranium de haute pureté.* Note (*) de Mme **Nelly Ambrosis de Libanati**, MM. **Daniel Calais** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après écrouissage élevé (de 150 à 400 %) de l'uranium de haute pureté, un recuit à 650° C provoque une recristallisation primaire suivie d'une croissance exagérée. Un écrouissage faible (2 à 6 %) appliqué à la texture primaire fait croître de gros cristaux de texture différente de celle des cristaux secondaires. Ces faits sont un critère sûr de la pureté du métal.

Nous avons observé une croissance secondaire de cristaux par recuit prolongé en phase α de tôles d'uranium fortement écrouies par laminage à froid $[(e_0 - e)/e = 80\ \%$ minimum$]$. Cette croissance secondaire se développe à partir d'une texture de recristallisation primaire prononcée à condition que le métal soit suffisamment pur [1]. Les gros grains obtenus (2×4 mm environ) ont la morphologie classique des grains secondaires absorbant une multitude de petits cristaux primaires, leurs contours déchiquetés se déplaçant vers leur centre de courbure [2] (*fig.* 1). Ils sont parfaits et exempts de polygonisation (à l'échelle des diagrammes de Laue en retour.)

Fig. 1. Fig. 2.

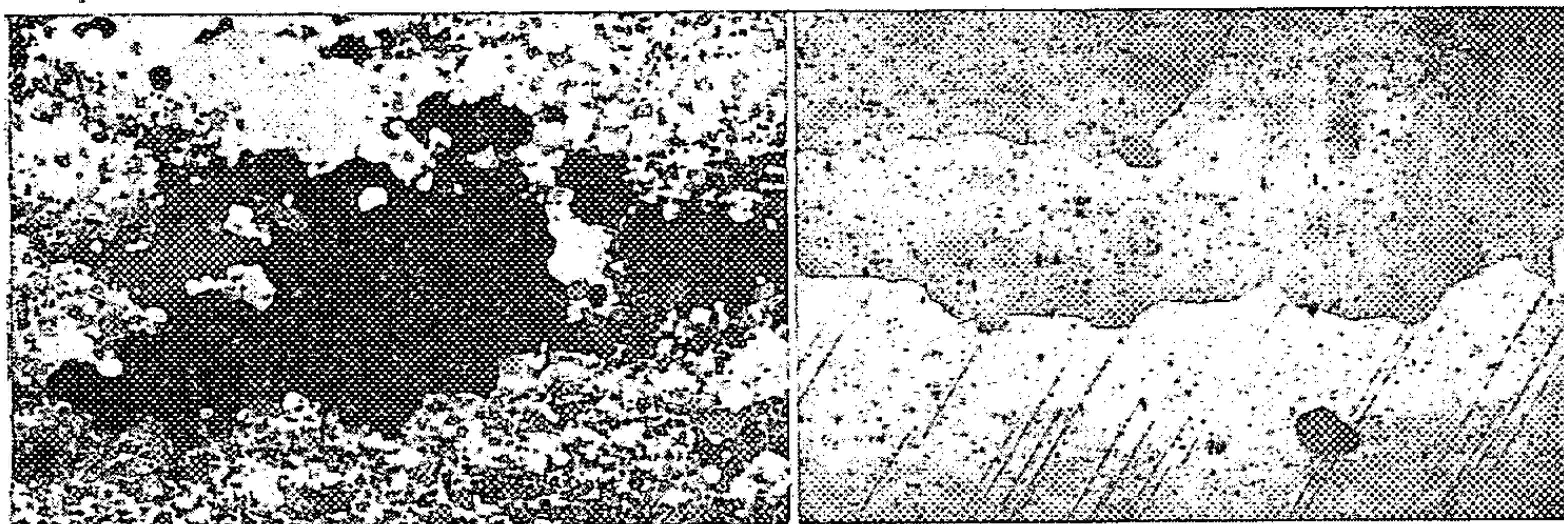


Fig. 1. — Gros grains d'uranium α obtenus par recristallisation secondaire (G × 20).
Fig. 2. — Gros grains d'uranium α obtenus par écrouissage critique (G × 20).

En général une température de recuit élevée (de 600 à 650° C), un traitement thermique prolongé, une mise en température brutale sont essentiels au développement de la recristallisation secondaire. La période d'incubation est très faible : 10 h pour une montée rapide en température (100° C/mn) et 50 h pour une montée lente (100° C/h). Celle-ci réduit considérablement la vitesse de croissance des grains secondaires. Il faut 300 h de recuit à 650° C après une montée lente en température pour obtenir une grosseur de grains secondaires comparable à celle obtenue après 48 h à 650° C avec mise brutale en chauffe. Même pour des temps

de recuit prolongés, les cristaux secondaires n'envahissent jamais toute la tôle (*fig.* 1). Enfin on n'observe plus la recristallisation secondaire quand l'épaisseur de la tôle devient inférieure à une valeur minimum en raison de l'ancrage des joints par les fossés d'attaque thermique.

Fig. 3.

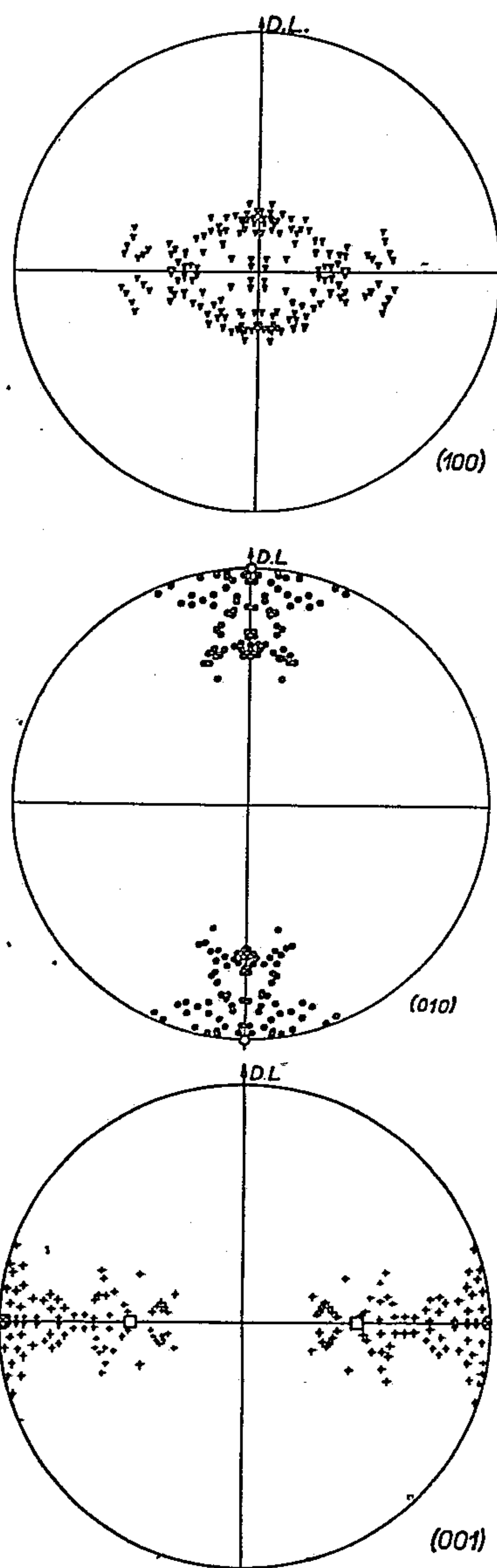


Fig. 4.

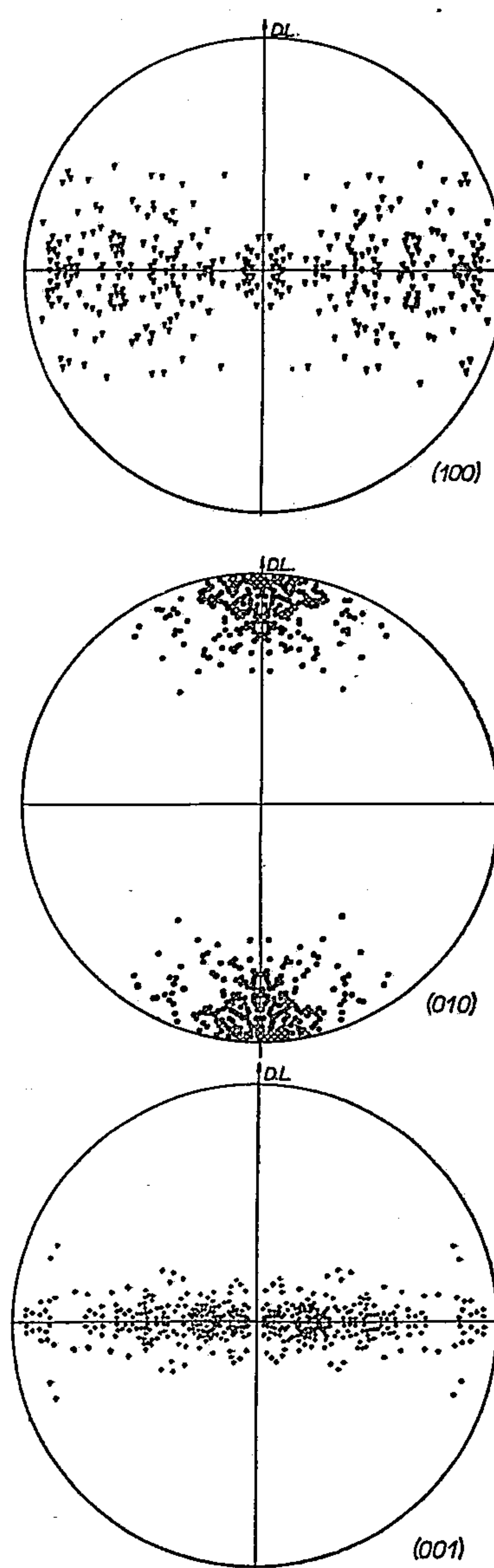


Fig. 3. — Recristallisation secondaire.
Fig. 4. — Écrouissage critique.

La détermination des orientations des cristaux secondaires par rapport au plan et à la direction de laminage montre l'existence d'une texture double : l'une (203)[010] est sensiblement identique à la composante prin-

cipale de la texture de laminage (102)[010] ([5]), ainsi qu'à une composante mineure de la texture de recristallisation primaire (102)[010] ([5]). La deuxième composante (110)[110] est voisine d'une composante mineure de la texture primaire (100)[010] (*fig.* 3).

Un autre type de croissance de gros grains apparaît si l'on applique un faible écrouissage par traction (2 à 6 %) à la texture de recristallisation primaire avant que la croissance secondaire ne soit amorcée. Il ne s'agit pas d'une accélération de la croissance secondaire, comme le suggérait Fisher ([6]), due à l'écrouissage faible des grains primaires, mais d'une véritable recristallisation par écrouissage critique. En effet :

1° Les gros cristaux formés (d'une surface de 5 × 7 mm) *envahissent toute la tôle*, au contraire des cristaux de croissance secondaire.

2° Les grains développés par écrouissage critique ont une texture préférentielle telle que l'axe [010] reste encore parallèle à la direction de laminage, mais les axes [100] et [001] occupent toutes les orientations possibles contrairement aux cristaux secondaires (*fig.* 4).

3° Les cristaux développés après écrouissage supérieur à la valeur critique adoptent toutes les orientations possibles : l'axe [010] cesse d'avoir une orientation préférentielle.

4° Le taux d'écrouissage critique augmente quand la grosseur du grain primaire croît : de 2 % pour des grains de 10 μ de diamètre, il passe à 6 % pour des grains de 35 μ.

En conclusion, l'uranium peut présenter la croissance de gros grains, soit par recristallisation secondaire, soit par recristallisation par écrouissage critique, si le métal est assez pur. Ceci explique l'insuccès de certains auteurs ([7]). Ces phénomènes fournissent un *critère simple pour apprécier la haute pureté de l'uranium.*

(*) Séance du 9 décembre 1959.

(1) Ce métal, préparé par Blumenthal ([3]), ([4]) à « Argonne National Laboratory », U. S. A. a la composition suivante en (10^{-6}) en impuretés : C, 34; N, 10; Al, 7; Cu, 2; Mg, 1; Fe, 4; Si, 10; H, 1.

(2) P. Beck et H. Hu, *Trans. A. I. M. E.*, 185, 1949, p. 627.
(3) G. Meister et W. C. Lillendahl, *J. Metals*, 1957, p. 1445.
(4) B. Blumenthal, *Trans. A. I. M. E.*, 203, 1955, p. 1199.
(5) H. H. Muller, H. W. Knott et P. A. Beck, *Trans. A. I. M. E.*, 203, 1955, p. 1214.
(6) E. S. Fisher, *Rapport A. N. L.*, 5075, 1953.
(7) R. W. Cahn, *Rapport A. E. R. E.*, NR/744, 1951.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'adoucissement transitoire dans l'aluminium pur et les solutions solides aluminium-zinc trempés.* Note (*) de MM. **Pierre Gobin** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note récente ([1]), nous avons montré l'existence d'un adoucissement transitoire pendant l'évolution isotherme des solutions solides Al-Zn trempées. Nous avons en outre indiqué que cette propriété se rencontrait dans les solutions solides, soit sursaturées, soit stables à la température ambiante. Le comportement de ces dernières nous a amené à penser que l'adoucissement transitoire pouvait être une propriété du métal de base.

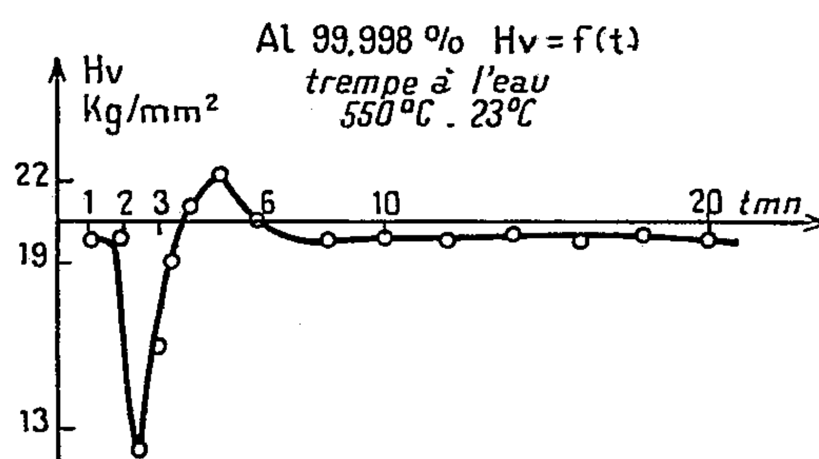


Fig. 1.

Les expériences ont été réalisées sur des aluminiums de différentes puretés, en particulier deux aluminiums de titre conventionnel 99,995 et 99,998 % et un aluminium de zone fondue; les éprouvettes de 1 mm

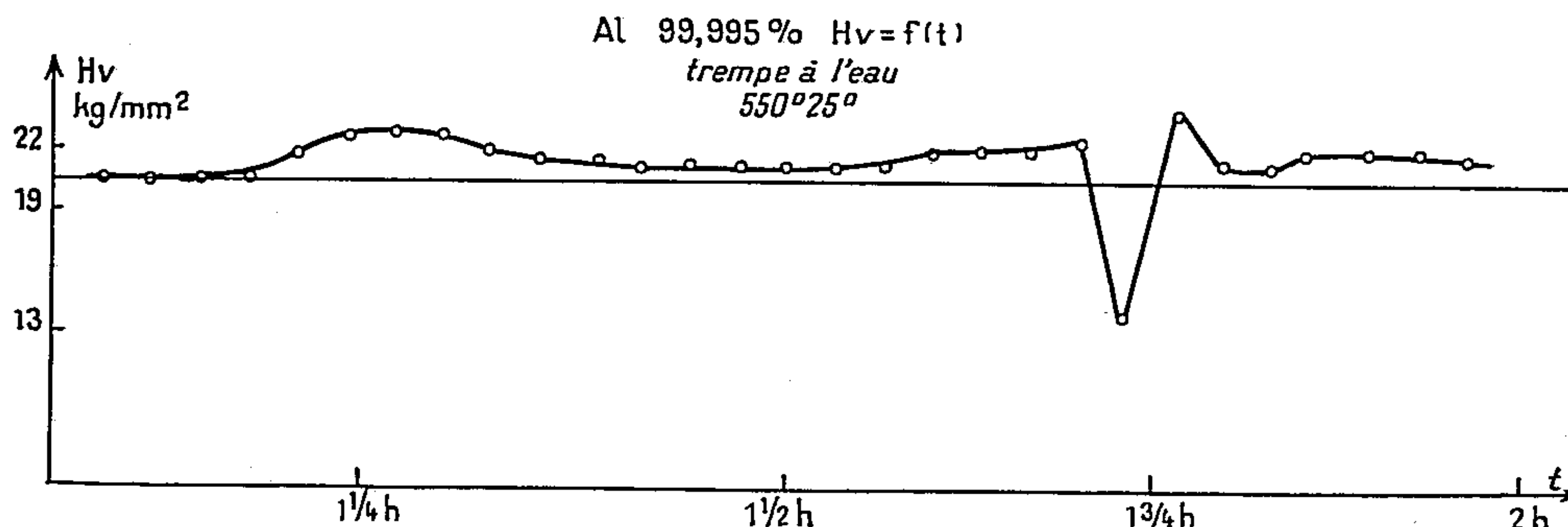


Fig. 2.

d'épaisseur sont chauffées à 550° C et refroidies à l'air calme ou pulsé, soit trempées à l'eau. Pour cette étude, nous avons utilisé la méthode de dureté Vickers sous une charge de 1 kg; les mesures sont effectuées généralement toutes les 2 mn à partir de la trempe, l'échantillon étant placé dans un mélange eau-alcool dont la température est stabilisée à $\pm$ 5/100° C. Les figures 1 et 2 représentent les variations de la dureté, en fonction du temps, des deux premiers aluminiums trempés à l'eau et vieillis à 23° C.

On remarque l'existence d'une valeur minimale de la dureté respectivement après 104 mn et 140 s de vieillissement. Dans le cas de l'aluminium de zone fondue trempé à l'eau, il n'est pas possible d'observer cette chute de dureté; toutefois, l'adoucissement transitoire apparaît au bout de 260 s après un refroidissement lent à l'air calme. Le phénomène décrit a une amplitude importante : par exemple, pour un aluminium 99,995 % trempé depuis 550° C à l'air pulsé et vieilli à 23° C, nous avons pu observer à 45 s d'intervalle deux empreintes correspondant respectivement à 10 et 22 kg/mm², soit une différence de 60 % de la dureté moyenne de cet aluminium recuit.

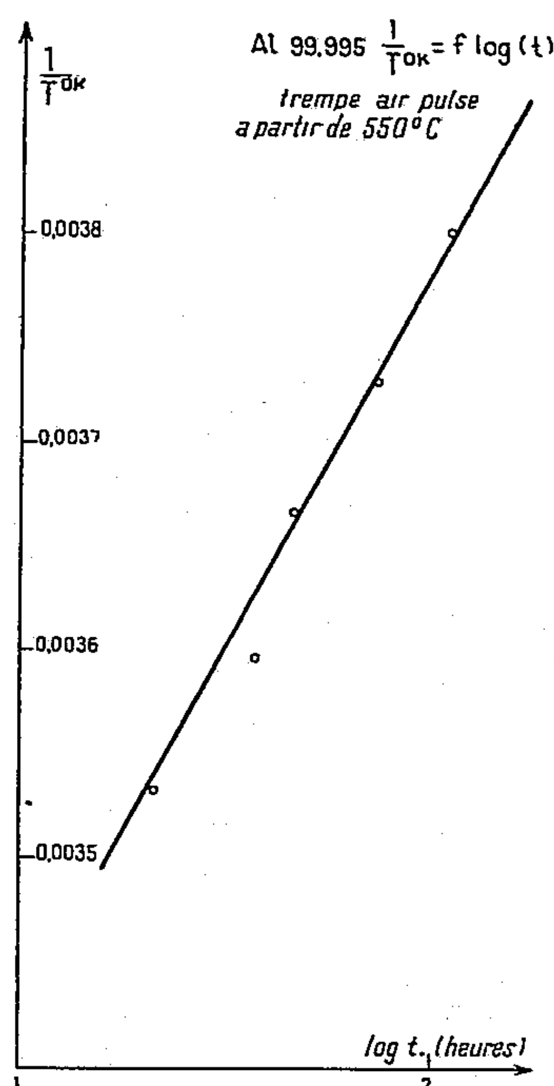


Fig. 3.

Ainsi donc, l'adoucissement apparaît comme un phénomène général. La pureté du métal ne paraît pas affecter son amplitude mais, par contre, influe notablement sur l'instant où il se produit : pour un mode de trempe et une température de vieillissement donnés, le temps d'incubation de l'adoucissement est d'autant plus court que le métal est plus pur.

Les lacunes introduites par la trempe se rassemblent aux dislocations au cours du vieillissement (2). Malgré l'élimination d'une partie de ces lacunes aux crans, leur concentration autour des dislocations augmente et peut atteindre un certain seuil qui favorise la montée de ces dernières dans leur plan de glissement et permet la diffusion rapide de leur atmosphère d'impuretés : on constate alors une importante chute de dureté. On comprend également pourquoi l'adoucissement transitoire se produit plus rapidement dans l'aluminium très pur où les nuages de Cottrell sont

moins importants. Si au cours du vieillissement ultérieur la concentration en lacunes peut à nouveau atteindre le seuil critique au niveau des dislocations, il se produira un second adoucissement transitoire; nous avons effectivement observé sur un aluminium 99,995 % trempé à l'air pulsé et vieilli à 23° C un premier adoucissement à 10 mn et un second à 190 mn.

Enfin, dans le cas de l'aluminium 99,995 % recuit à 550° C et trempé à l'air pulsé, nous avons étudié le temps d'incubation de l'adoucissement en fonction de la température de vieillissement en faisant varier cette dernière de — 10° à + 23° C : ce temps d'incubation est une fonction exponentielle de la température de vieillissement (*fig.* 3). L'énergie d'activation déduite de ces résultats est de 0,54 eV; cette valeur est précisément très voisine de celles trouvées par différents auteurs pour l'énergie d'activation du déplacement des lacunes dans l'aluminium pur trempé (2), (3). Les solutions solides à 2 et 12 % de zinc ont donné les mêmes résultats quant à l'énergie d'activation. Il est donc très vraisemblable que l'adoucissement transitoire de l'aluminium pur et de ses solutions solides avec le zinc a la même origine.

(*) Séance du 9 décembre 1959.
(1) P. GOBIN et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2554.
(2) M. WINTENBERGER, *Thèse*, Paris, 1958.
(3) W. DE SORBO et D. TURNBULL, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 83.

(École centrale Lyonnaise
et Centre d'Études de Chimie Métallurgique de Vitry-sur-Seine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence et interprétation d'un phénomène d'inversion dans le sens du déplacement de l'interface dans la diffusion uranium-zirconium.* Note de MM. **Yves Adda**, **Claude Mairy** et **Jean-Louis Andreu**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'effet Kirkendall dans la diffusion uranium-zirconium a été étudié dans tout le domaine de concentrations et un effet d'inversion dans le sens du déplacement a été observé. Les variations des coefficients intrinsèques D_U et D_{Zr} en fonction de la concentration conduisent à une interprétation de ce phénomène, confirmée par les valeurs des coefficients d'autodiffusion D_U^* et D_{Zr}^*.

L'effet Kirkendall [1] est généralement très connu pour la concentration correspondant au plan de séparation de deux métaux constituant un couple de diffusion; mais il l'est beaucoup moins pour les autres concentrations.

Pour étudier ce phénomène dans tout le domaine de concentration, on a réalisé des couples de diffusion analogues à ceux utilisés par Heuman [2]. Ces couples sont constitués d'un empilement de feuilles minces de zirconium (d'épaisseur comprise entre 20 et 200 μ) soudé suivant une technique déjà décrite [3], à un empilement identique de feuilles d'uranium. La position des différents interfaces « avant diffusion » est repérée grâce à une feuille mince de tungstène qui empêche la diffusion dans une partie du couple. Leur position « après diffusion » est repérée en plaçant entre deux feuilles voisines des fils de tungstène de quelques microns. On a déterminé, d'autre part, les courbes concentration-pénétration caractérisant la diffusion U-Zr, au moyen du microanalyseur à sonde électronique de Castaing [3].

Les résultats d'expériences effectuées en phase γ, cubique centrée, entre 950 et 1075° C (nous donnons, à titre d'exemple, la figure 1) indiquent

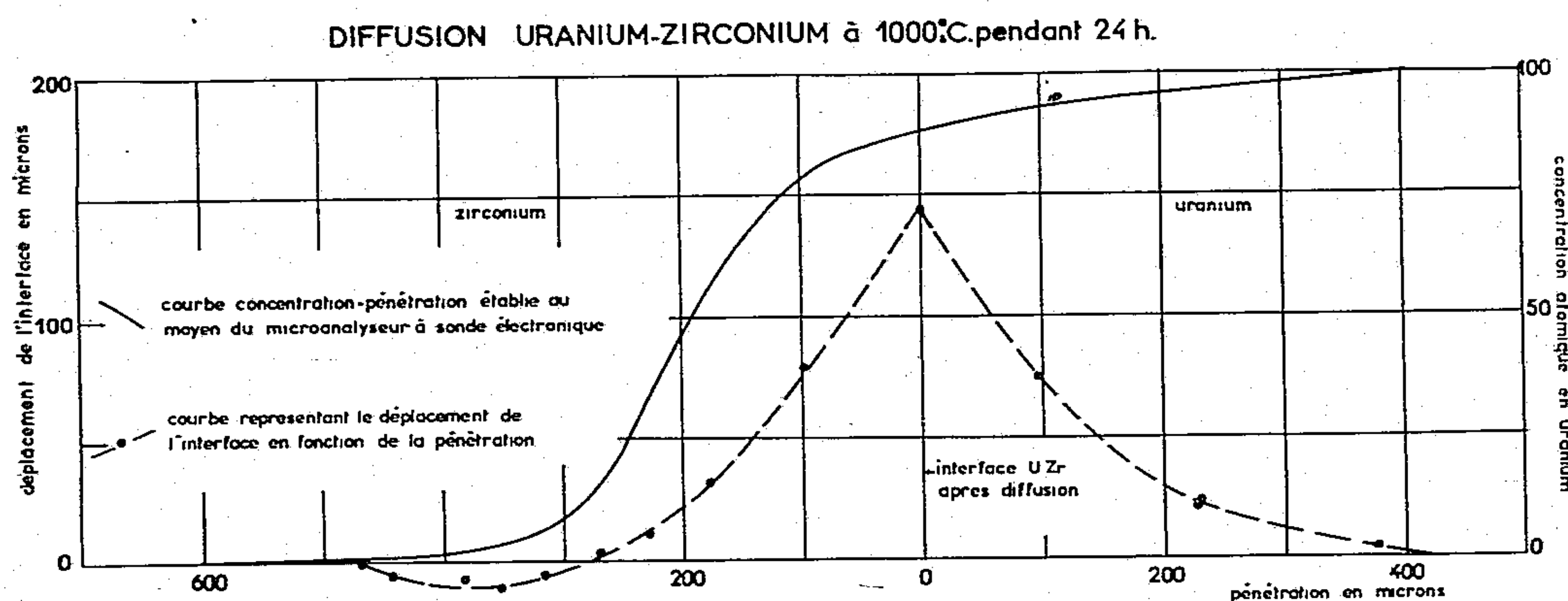


Fig. 1.

que les repères de tungstène se déplacent vers l'uranium pur pour les concentrations comprises entre 5 et 100 at. % d'uranium et vers le zirconium pur pour les concentrations comprises entre 0 et 5 at. % d'uranium.

On note de plus, que pour une concentration donnée, ces déplacements varient d'une manière approximativement linéaire en fonction de la racine carrée de la durée de diffusion, si les durées envisagées ne sont pas trop différentes (24 et 48 h par exemple).

On a donc pu calculer au moyen des relations de Darken ([4]) les coefficients intrinsèques D_U et D_{Zr} correspondant à chaque concentration N_U. Ces coefficients, ainsi que le rapport D_U/D_{Zr} varient considérablement avec la concentration (*fig.* 2 et 3); en particulier ce rapport semble être inférieur à l'unité pour les concentrations comprises entre o et 5 at. % d'uranium.

Dans ce domaine de concentrations, la valeur exacte du rapport D_U/D_{Zr} ne peut être déterminée avec précision car les déplacements d'interfaces

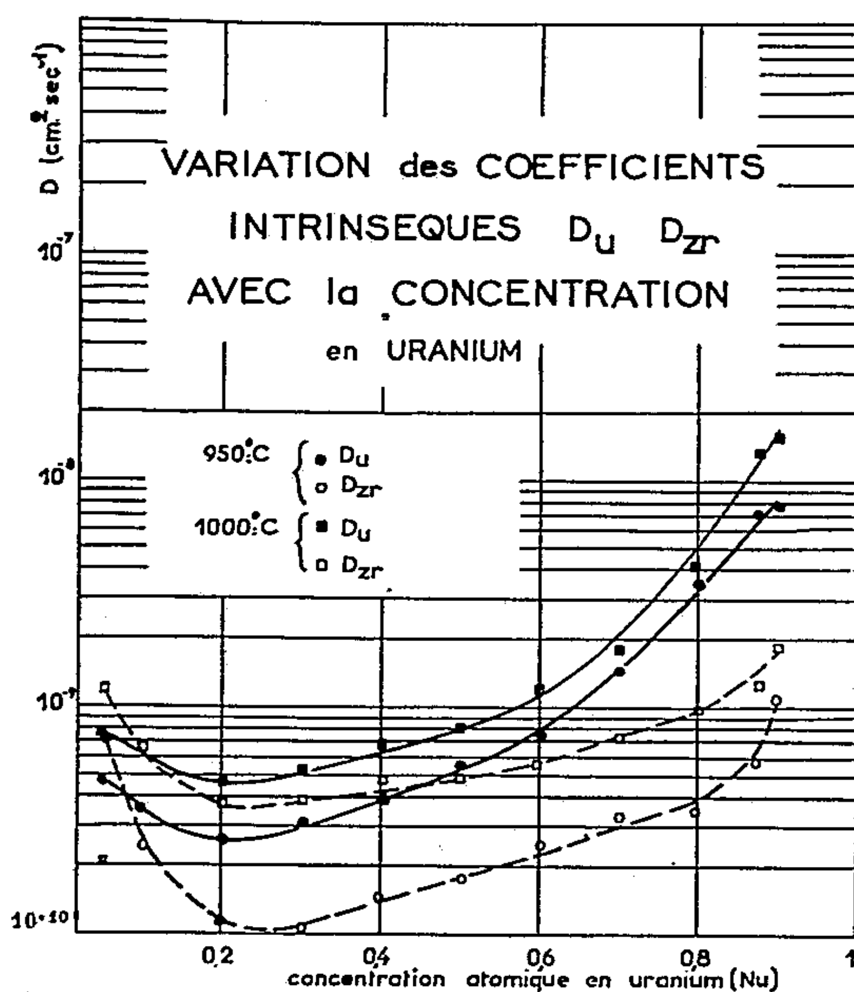


Fig. 2.

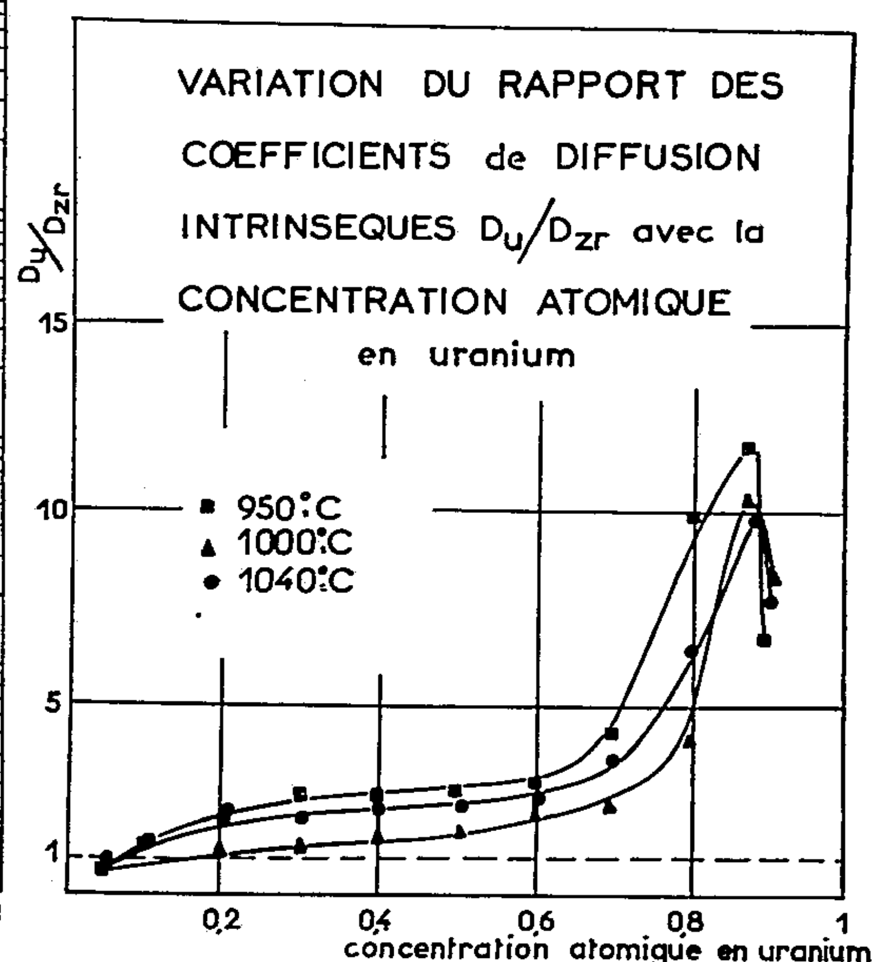


Fig. 3.

sont faibles et leur mesure s'effectue avec une erreur relative importante qui affecte la valeur de ce rapport. Celle-ci s'effectue avec plus de précision si l'on remplace la détermination directe de D_U/D_{Zr} par celle de D^*_U/D^*_{Zr}. On sait, en effet, que si l'on suppose que les lacunes sont en équilibre dans la zone diffusion, les relations de Darken conduisent à l'égalité

$$\frac{D_U}{D_{Zr}} = \frac{D^*_U}{D^*_{Zr}}, \qquad (1)$$

où D^*_U et D^*_{Zr} sont les coefficients d'autodiffusion de l'uranium et du zirconium dans un alliage de concentration atomique N_U en uranium et N_{Zr} en zirconium ($N_U + N_{Zr} = 1$).

On a donc déterminé les coefficients d'autodiffusion de l'uranium et du zirconium dans un alliage U-Zr à 5 at. % d'uranium par des méthodes

analogues à celles utilisées pour l'autodiffusion de l'uranium [5] et du zirconium [6] purs.

Les résultats sont les suivants :

Température (°C).	1 000.	1 050.
$D_U^*(cm^2.s^{-1})$	$1,5.10^{-9}$	$1,85.10^{-9}$
$D_{Zr}^*(cm^2.s^{-1})$	3,2 »	4,2 »
$\frac{D_U^*}{D_{Zr}^*}$	0,47	0,44

On peut conclure que D_{Zr}^* et D_{Zr} sont respectivement supérieurs à D_U^* et D_U [d'après (1)] dans le domaine de concentration où l'inversion du sens de déplacement des repères est observé. Comme les déplacements x_i sont reliés aux coefficients intrinsèques par la relation

$$x_i = (D_U - D_{Zr}) \frac{dN_U}{dx} 2t,$$

où t est le temps de diffusion, l'effet d'inversion doit donc être dû au changement de signe de $(D_U - D_{Zr})$.

(1) A. D. Smigelskass et E. O. Kirkendall, *Trans. A. I. M. E.*, 171, 1947, p. 130.
(2) Th. Heuman, *La diffusion dans les métaux* (Bibl. Tech. Philips), 1957, p. 59.
(3) Y. Adda, J. Philibert et H. Faraggi, *Rev. Metal.*, 54, nº 8, 1957, p. 597.
(4) L. S. Darken, *Trans. A. I. M. E.*, 175, 1948, p. 184.
(5) Y. Adda et A. Kirianenko, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 744.
(6) D. Volokhoff, S. May et Y. Adda, Rapport C. E. A. (sous presse).

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Réaction de l'acide azothydrique avec l'azote atomique.* Note de M. **Henri Guenebaut**, présentée par M. Paul Pascal.

La luminescence gris orangé, intense, qui accompagne la réaction de l'acide azothydrique avec l'azote atomique est mise en évidence. Son analyse spectroscopique conduit à admettre que la phase primaire de la réaction consiste en une décomposition thermique directe de la molécule N_3H. Un solide bleu très abondant est stabilisé après la réaction, à 78° K.

Les expériences sont réalisées [1] en phase gazeuse, dans une chambre cylindrique de 15 cm de longueur et 5 cm de diamètre. A l'une de ses extrémités, les gaz réactionnels sont introduits axialement, par l'intermédiaire de deux tubulures concentriques et sous une pression totale de 1 mm Hg; à l'autre extrémité, les produits de la réaction, dont l'écoulement correspond à un débit de 800 l/mn, frappent une paroi en pyrex maintenue à 78° K. L'azote atomique est produit par décharge haute tension (5 000 V-1,5 kVA) dans l'azote commercial préalablement désoxygéné par passage sur du cuivre en fil chauffé à 450° C, puis dans un piège à air liquide. L'acide azothydrique est utilisé à l'état pur anhydre, sans aucun diluant.

La réaction de l'acide azothydrique avec l'azote atomique produit par décharge haute tension, a été étudiée en 1940 par K. Stewart [2]. Cet auteur utilise un acide dilué par 5 à 9 fois sa pression d'azote ou de mélanges de ce gaz avec l'hydrogène, l'éthylène ou le benzène. Dans ces conditions expérimentales, il n'observe aucune luminescence mais met en évidence la formation intermédiaire du radical NH qui réagit avec les gaz diluants hydrogène ou benzène pour donner respectivement de l'ammoniac ou de l'aniline. Le refroidissement à — 185° C des produits résultant de la réaction ($1N_3H$, $1C_6H_6$, $8N_2$)/N, lui permet d'observer un dépôt solide bleu de composition inconnue et difficilement concevable par suite de l'utilisation d'un mélange; Stewart l'attribue à une réaction entre le radical NH et le benzène. Aucun dépôt ne semble avoir été observé par cet auteur à partir de la réaction ($1N_3H$, $7N_2$)/N.

Flamme. — La flamme atomique N_3H/N que nous avons réalisée est caractérisée par une luminescence intense gris orangé, légèrement bleutée à la base. Le maximum de luminosité est obtenu pour un débit d'acide azothydrique relativement faible par rapport au débit d'azote; ceci provient vraisemblablement du fait que la dissociation de l'azote par décharge haute tension ne produit qu'un faible pourcentage d'azote atomique [3]. Les molécules d'acide qui participent effectivement à la réaction semblent décomposées intégralement en azote et hydrogène. Des expériences identiques appliquées à l'hydrazine ne nous ont conduit à l'observation d'aucune luminescence; un faible pourcentage de N_2H_4 se trouve cependant décomposé avec formation d'ammoniac.

Spectre. — Il a été effectué en 30 mn avec un médium quartz; malgré

la purification préalable de l'azote on y observe encore une émission relativement intense du système γ de NO. Les bandes de OH sont pratiquement absentes.

Une émission très intense du radical NH, présentant de grandes analogies avec celle observée dans la flamme N_3H/H (1) en constitue la caractéristique essentielle. On remarque en effet :

a. la présence très intéressante à côté du système classique (0,0-1,1) à 3 360 et 3 370,9 Å de toutes les autres bandes actuellement connues des séquences + 1, 0 et — 1 de la transition électronique $^3\Pi$-$^3\Sigma$; leurs origines se situent aux longueurs d'onde suivantes : 3 051,0 Å (1,0), 3 077,0 Å (2,1), 3 383,5 Å (2,2), 3 743,2 Å (1,2), 3 752,1 Å (0,1); des données spectroscopiques succinctes, ne nous ont pas encore permis d'observer ces dernières bandes dans les émissions accompagnant les réactions N_3H/O, N_3H/H_2O dissociée;

b. la disparition de la branche R (2,1) à 3 054,7 Å qui peut vraisemblablement être encore attribuée ici à un effet de température (1);

c. la bande (0,0) du système $^1\Pi$-$^1\Delta$ à 3 240 Å.

L'émission de NH_2 à partir de 4 200 Å est, par contre, beaucoup moins intense que dans la flamme N_3H/H. Les bandes du deuxième système positif de l'azote sont très faibles.

Ces observations et les conclusions que G. Pannetier et l'auteur ont pu déduire récemment de l'étude approfondie de la flamme atomique N_3H/H (1), (4), (5) permettent de penser que sous l'influence exothermique de la recombinaison des atomes d'azote, le premier stade de la réaction N_3H/N consiste en une autodécomposition directe de la molécule d'acide suivant le schéma $N_3H + e \rightarrow NH^* + N_2$. La diminution de l'intensité d'émission du radical NH_2, en accord avec ces vues, confirme, d'autre part, notre hypothèse antérieure (4,1) relative à la formation de ce radical suivant le processus prépondérant $NH^* + H \rightarrow NH_2^*$.

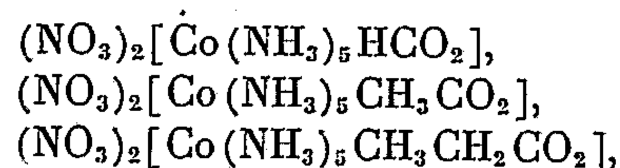
Solide bleu. — Le refroidissement à 78° K des produits résultant de la réaction N_3H/N engendre l'apparition immédiate d'un magnifique et abondant dépôt solide bleu stable à la température de l'azote liquide, même en présence d'un courant gazeux atomique ou moléculaire d'azote ou d'hydrogène. Il vire irréversiblement au blanc par réchauffement et l'on peut alors y mettre en évidence la présence d'azoture d'ammonium. Contrairement aux premières observations de Stewart, ces différentes caractéristiques permettent de l'identifier avec une grande probabilité au « corps bleu » de Rice (6). Jusqu'ici, il nous a été impossible de l'obtenir à partir de la réaction N_3H/H.

(1) H. GUENEBAUT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 962.
(2) K. STEWART, *Trans. Faraday Soc.*, 41, n° 284, 1945, p. 663.
(3) R. KELLY, *B. A. M. A. (U. of Sask)*, *Thèse*, avril 1958.
(4) G. PANNETIER et H. GUENEBAUT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 929.
(5) G. PANNETIER, H. GUENEBAUT et A. G. GAYDON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 88.
(6) F. O. RICE et M. J. FREAMO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5529.

(Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie X, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude thermogravimétrique de la décomposition explosive de quelques sels d'acidopentammines cobaltiques.* Note de M. **Michel Figlarz**, présentée par M. Paul Pascal.

Le nitrate de cobalt (III) carbonatopentammine est connu depuis longtemps [1]. Il sert de point de départ pour l'obtention de nombreux sels acidopentammines. Nous avons préparé les nitrates formiato, acétato et propionato; ils répondent aux formules suivantes :



$$(NO_3)_2[Co(NH_3)_5HCO_2],$$
$$(NO_3)_2[Co(NH_3)_5CH_3CO_2],$$
$$(NO_3)_2[Co(NH_3)_5CH_3CH_2CO_2],$$

confirmées par l'analyse; seul à notre connaissance l'acétato [2] a été préparé jusqu'à ce jour. Il ne nous a cependant pas été possible jusqu'alors de substituer à l'ion CO_3^{--} un radical acide gras de terme supérieur au radical propionique, la difficulté d'introduction d'un radical croît en effet avec la longueur de la chaîne.

Étudiant la structure des catalyseurs obtenus par décomposition thermique de ces différents complexes, nous avons pu suivre leur pyrolyse malgré les nombreuses difficultés dues en particulier à leur caractère explosif, c'est-à-dire très brusque perte de poids dans un intervalle de temps très court, de l'ordre de quelques secondes.

L'étude thermogravimétrique a été réalisée à l'aide d'une balance Ugine-Eyraud.

Afin de pouvoir suivre de manière continue ces pyrolyses, nous avons limité au maximum les prises d'essai et opéré dans des nacelles de grandes dimensions; on travaille généralement sur une dizaine de milligrammes de produit et avec des nacelles cylindriques à fond plat de 40 à 50 mm de hauteur, ceci afin qu'aucune projection hors du creuset ne vienne fausser les mesures.

Ces précautions sont cependant insuffisantes pour la thermolyse du propionato. Sa décomposition étant encore plus vive, il est alors nécessaire de réduire les prises d'essai à 5 mg environ.

Pour la bonne reproductibilité des résultats on opère en atmosphère d'azote R exempt d'oxygène. La vitesse de chauffe est de 120°/h.

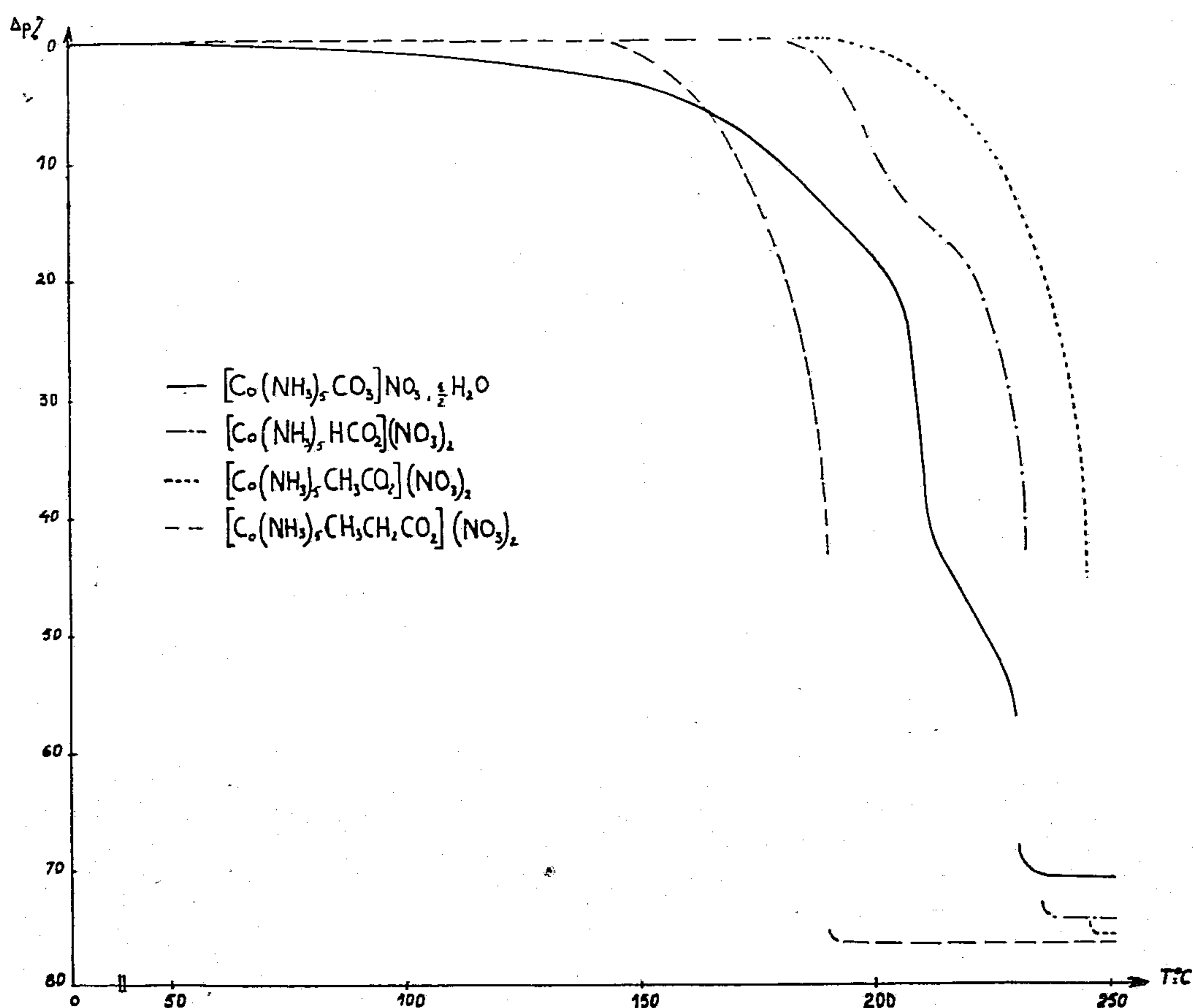
La thermogravimétrie de chaque composé est répétée à plusieurs reprises afin d'en vérifier la reproductibilité.

Les quatre sels étudiés ont un comportement analogue : décomposition explosive à basse température entièrement terminée en dessous de 250° C (*fig.* 1).

Dans tous les cas on aboutit à l'oxyde Co_3O_4 ou à un mélange $CoO+Co_3O_4$

très divisé. Ces résultats sont confirmés par les diagrammes de Debye-Scherrer.

L'étude des courbes de thermolyse montre d'une part que seul le carbonato est un sel hydraté et que d'autre part, dans tous les cas, la décomposition est complexe, il est impossible de mettre en évidence les étapes de la thermolyse.



La thermogravimétrie à température linéairement croissante si elle ne permet pas toujours, et en particulier dans le cas de phénomènes rapides, de suivre l'évolution complète d'un système, si les courbes de ce genre doivent être interprétées avec prudence, est par contre d'un usage commode par sa rapidité même pour vérifier la reproductibilité lorsqu'on prépare un squelette catalytique.

(1) WERNER, *Ber.*, 40, 1907, p. 4101; R. DUVAL, *Thèse*, Paris, 1932; VORTMANN et BLASBERG, *Ber.*, 22, 1889, p. 2649.

(2) *Inorganic synthèses*, IV, p. 175.

(*Laboratoire de Chimie I de la Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions comparées de l'indane, de la tétraline et de l'o-xylène.* Note (*) de MM. **Robert Granger** et **Henri Orzalesi**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'indane est comparé à l'o-xylène et à la tétraline soit dans des réactions de chlorométhylation, soit par la cyclisation de l'acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique. Dans les deux réactions étudiées, la tétraline se différencie nettement de l'o-xylène et de l'indane.

L'*o*-xylène, l'indane et la tétraline présentent une étroite analogie. Toutefois par rapport à la tétraline, l'angle des directions des liaisons unissant le noyau aromatique aux atomes de carbone juxtacycliques serait plus aigu dans l'indane et, inversement, plus ouvert dans l'*o*-xylène, par suite de la répulsion mutuelle des deux radicaux méthyles. La tétraline devrait donc occuper une place intermédiaire entre l'indane et l'*o*-xylène, comme le montre, par exemple, l'absorption ultraviolette dans la région 271-274 mμ (1).

Cependant, il n'en est plus ainsi dans la réaction de chlorométhylation des hydrocarbures considérés et dans la cyclisation des trois acides (diméthyl-3'.4' phényl)-3, (indanyl-5')-3 et (tétralyl-6')-3 phényl-3 propioniques, qui dérivent respectivement de l'*o*-xylène, de l'indane et de la tétraline.

1. *Chlorométhylation.* — La chlorométhylation de la tétraline conduit à un mélange de dérivés monochlorométhylés 5 et 6 dans un rapport de l'ordre de 30 : 70 selon R. T. Arnold et R. Barnes (2), E. Baltazzi (3) et de 20 : 40 selon T. Yokotsuka (4).

La même réaction a été appliquée à l'indane par S. Dev qui conclut à un rapport des isomères 4 et 5 égal à 25 : 75 (5).

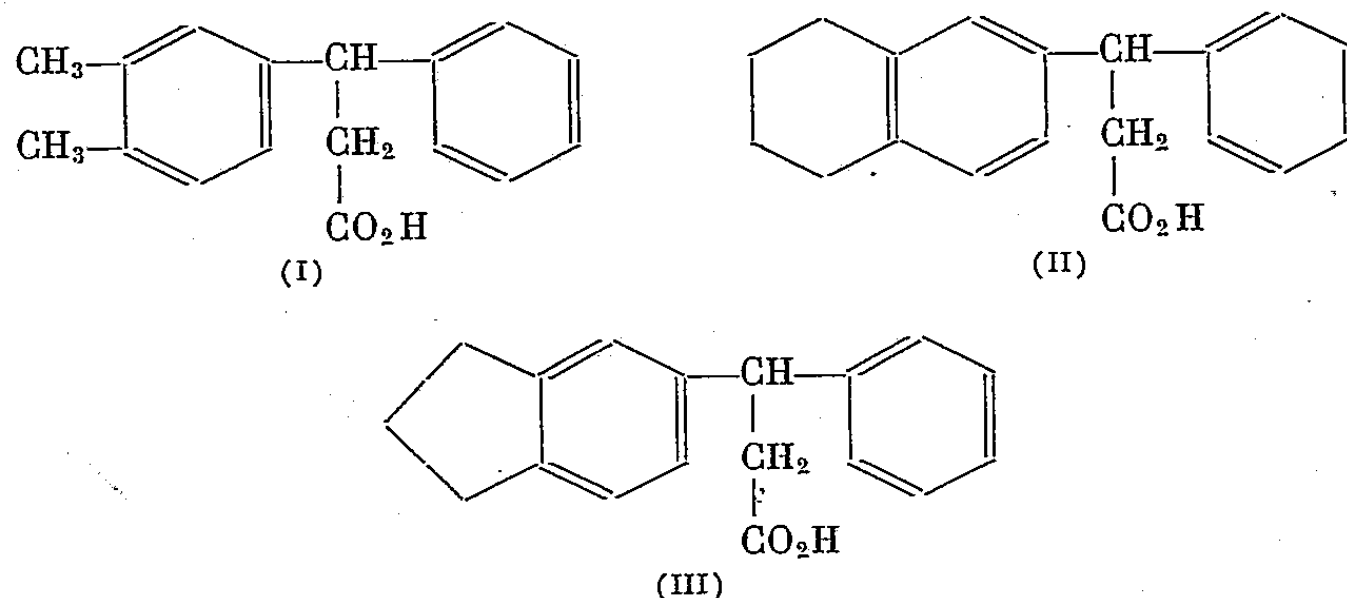
Nous avons réalisé la chlorométhylation dans des conditions rigoureusement identiques à celles que nous avions appliquées à l'*o*-xylène.

Le rendement en mélange des dérivés monochlorométhylés est sensiblement le même pour les trois hydrocarbures : 68-69 %. L'analyse du mélange des isomères a été effectuée selon le procédé que nous avons déjà indiqué (6) : transformation en aldéhydes, oxydation par l'oxyde d'argent et séparation des acides à l'état de sels de baryum. Des résultats obtenus, il ressort que le taux de l'isomère vicinal dans le mélange des dérivés chlorométhylés est de 17,7 % pour l'*o*-xylène (substitution en 3), 19,2 % pour l'indane (en 4), 24,3 % pour la tétraline (en 5).

Tandis que l'indane se rapproche de l'*o*-xylène, avec une attaque en position vicinale légèrement plus marquée, conformément aux prévisions stériques, la tétraline se différencie nettement des deux autres hydrocarbures.

2. *Réactions de cyclisation pentagonales.* — Nous avions établi que la

cyclisation de l'acide (diméthyl-3', 4' phényl)-3 phényl-3 propionique (I) a lieu en 2' et 6' dans le rapport 17 à 83 ([6]), tandis que celle de l'acide (tétralyl-6')-3 phényl-3 propionique (II) se manifeste dans les positions correspondantes 5' et 7', suivant le rapport sensiblement inverse : 90 à 10 ([7]).



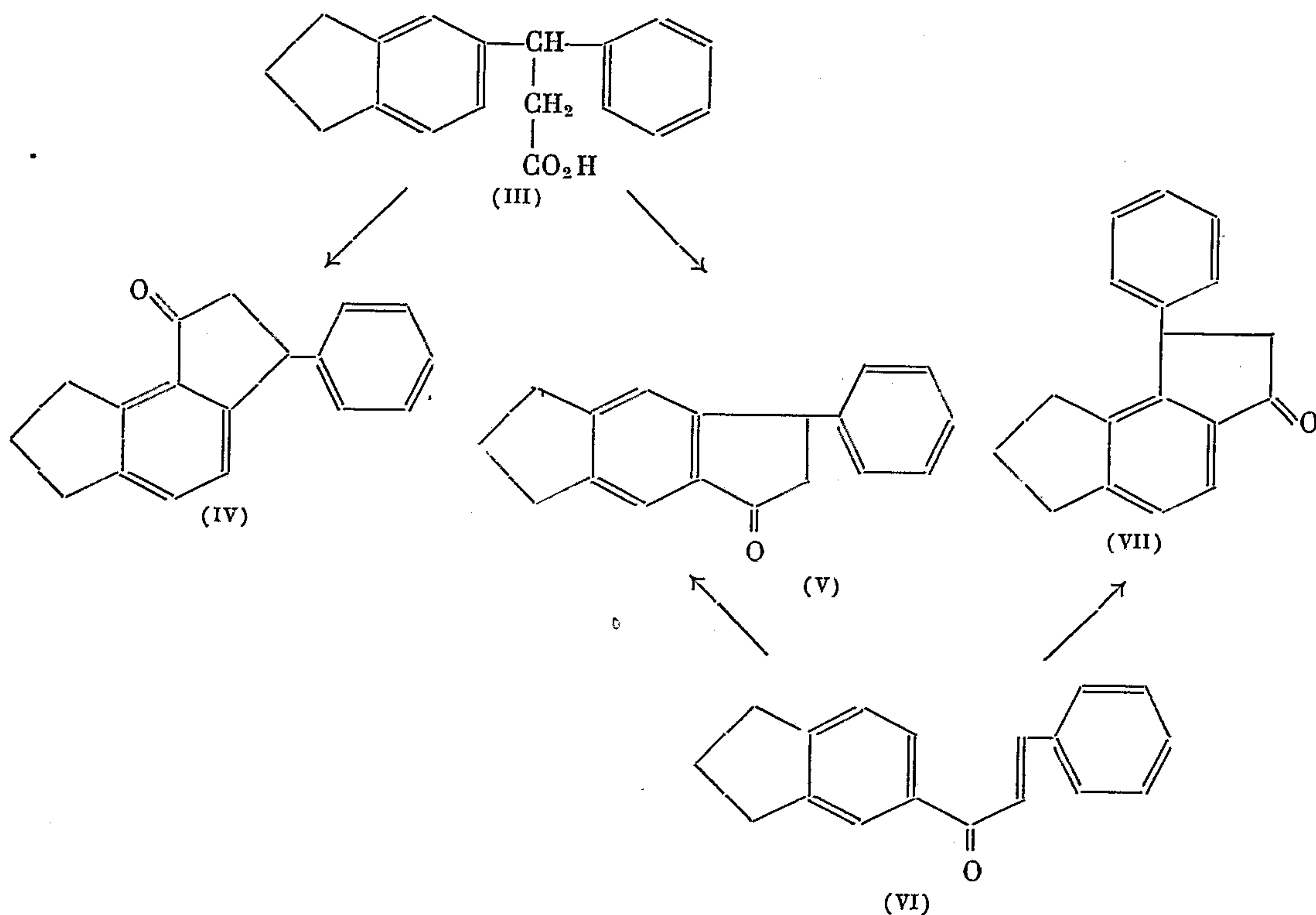
Le comportement de l'acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique (III), proche des acides précédents, restait alors à préciser.

Cet acide, encore inconnu, F 153° a été obtenu à partir de l'indanyl-5 phénylcarbinol ([8]) par condensation directe avec l'acide malonique et décarboxylation. Il a été également préparé par l'intermédiaire de l'indanyl-5 phénylbromométhane et réaction sur le malonate d'éthyle sodé; après saponification, on isole l'acide (indanyl-5')-3 phényl-3 carboxy-2 propionique F 185-186°, qui est ensuite décarboxylé (Rdt 26 %). Il prend également naissance par condensation de l'acide cinnamique et de l'indane en présence de chlorure d'aluminium (Rdt 20 %).

Le chlorure de l'acide III, $É_4$ 195-198°, sous l'action du chlorure d'aluminium ou du chlorure stannique, donne naissance au mélange de deux cétones : la phényl-3 hexahydro-1.2.3.6.7.8 *as*-indacénone-1 (IV) F 129-130°, et la phényl-3 hexahydro-1.2.3.5.6.7 *s*-indacénone-1 (V) F 119-120°, séparées par cristallisation fractionnée. Le traitement de l'acide III par l'acide polyphosphorique à 110° pendant 2 h conduit au même résultat (Rdt 50 %).

La structure de la cétone V a été démontrée par l'isomérisation de l'(indanyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (VI) F 82° résultant elle-même de la condensation de l'acétyl-5 indane avec le benzaldéhyde. L'isomérisation, qui n'a pas lieu en milieu sulfocarboné ou nitrobenzénique, nécessite le chauffage avec le mélange chlorure d'aluminium, chlorure de sodium fondu à 120°. On sépare, après distillation et chromatographie sur alumine, la cétone V, F 119-120° et son isomère VII, F 83-84°.

La structure de la cétone IV F 129-130° repose sur l'analogie de son spectre d'absorption dans l'ultraviolet avec celui de la tétraméthylène-6.7 phényl-3 indanone-1.



Le rapport entre les deux cétones IV et V, lors de la cyclisation de l'acide III, ou de son chlorure, se situe entre 10 : 90 et 20 : 80.

Le noyau de l'indane se comporte d'une manière analogue à celui de l'*o*-xylène; il s'oppose donc à celui de la tétraline.

En conclusion, dans les deux réactions considérées, l'indane et l'*o*-xylène présentent une étroite analogie. Par contre, la tétraline se distingue de l'indane par une attaque beaucoup plus marquée sur le sommet proche de l'insertion de la chaîne. Ce fait semble impliquer l'interférence d'un autre effet suffisamment puissant pour contrebalancer l'influence stérique.

(*) Séance du 9 décembre 1959.

(1) W. R. Moore, E. Marcus, S. E. Fenton et R. T. Arnold, *Conference on hyperconjugaison*, Pergamon Press, édit. 1959, p. 11.
(2) R. T. Arnold et R. Barnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2393.
(3) E. Baltazzi, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 167.
(4) T. Yokotsuka, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 23, 1949, p. 22.
(5) S. Dev, *J. Indian. Chem. Soc.*, 32, 1955, p. 403.
(6) R. Granger, H. Orzalesi et A. Muratelle, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2337.
(7) R. Granger et H. Orzalesi, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 986.
(8) G. Baddeley et M. Gordon, *J. Chem. Soc. London*, 1952, p. 2190.

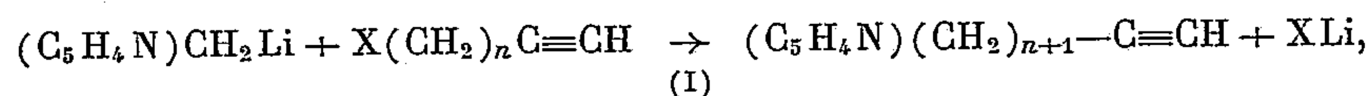
(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité comparée de l'halogène et de l'hydrogène mobile dans les acétyléniques vrais ω-halogénés vis-à-vis des picolines* 1, 2 *et* 3. Note de MM. **Jean-Albert Gautier** et **Marcel Miocque**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans les halogénures d'alcynes $X(CH_2)_n C\equiv CH$ il y a compétition entre l'halogène X et l'hydrogène mobile ; ces dérivés réagissent par leur halogène avec les 2- et 4-picolines (dérivés métalliques) en conduisant aux pyridyl-alcynes $(C_5H_4N)-(CH_2)_{n+1}-C\equiv CH$. Avec la 3-picoline, ils réagissent au contraire par leur hydrogène mobile, d'où possibilité d'un classement de la mobilité des hydrogènes.

Dans diverses publications récentes [1], [2], [3] nous avons rendu compte d'un travail systématique sur la synthèse des bases pyridiques à chaîne latérale acétylénique. A cette occasion nous avons étudié la réaction entre les dérivés alcalins des diverses picolines et les halogénures acétyléniques de formule générale $X(CH_2)_n-C\equiv CH$. Ces derniers sont susceptibles de réagir *a priori*, soit par l'atome d'halogène, soit par l'atome d'hydrogène mobile; nous avons, dans le cas qui nous intéresse, observé tantôt l'une, tantôt l'autre de ces modalités et l'examen de ces résultats permet d'en dégager certaines données sur ce phénomène de compétition entre les deux pôles réactionnels de la molécule d'halogénure.

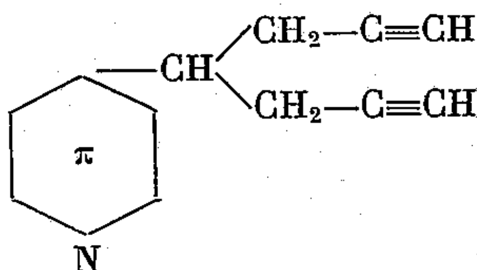
1° Les 2- et 4-picolines montrent un groupe méthyle relativement actif et fournissent un dérivé lithique $(C_5H_4N)CH_2Li$ au sein de l'éther; celui-ci réagit avec l'halogène de l'acétylénique conformément au schéma (I),



$$(C_5H_4N)CH_2Li + X(CH_2)_nC\equiv CH \underset{(I)}{\rightarrow} (C_5H_4N)(CH_2)_{n+1}-C\equiv CH + XLi,$$

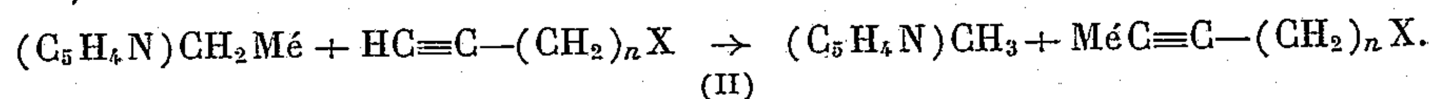
réaction qui nous a conduits régulièrement à l'obtention des pyridyl-alcynes 2 et 4.

On observe même, dans le cas de la 4-picoline, une double substitution sur le CH_3, conduisant à des pyridines à deux fonctions acétyléniques du type



ce qui atteste la mobilité d'un *deuxième* atome d'hydrogène méthylique, particularité due, sans doute, à l'activation de celui-ci à la fois par le noyau pyridique et par le voisinage du groupement propargylique.

En revanche, nous n'avons pas pu mettre en évidence une réaction de l'hydrogène acétylénique selon la deuxième modalité (II) (Mé désignant le métal).



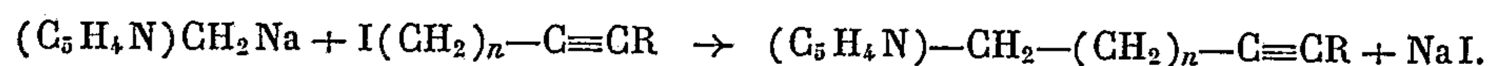
$$(C_5H_4N)CH_2Mé + HC\equiv C-(CH_2)_nX \underset{(II)}{\rightarrow} (C_5H_4N)CH_3 + MéC\equiv C-(CH_2)_nX.$$

Toutefois cette possibilité ne saurait être absolument exclue car l'acétylénique lithié éventuellement formé, peu soluble et donc peu réactif, restitue lors de l'hydrolyse finale, l'halogénure originel; sa formation passe donc inaperçue et n'a d'autre effet que de diminuer le rendement de la réaction principale : de fait, celui-ci est quelque peu inférieur à celui que revendiquent divers auteurs pour les homologues saturés.

On ne peut donc pas affirmer que la réaction (II) n'intervienne nullement pour partie, mais la réaction (I) est en tout état de cause largement prédonante; en conséquence, vis-à-vis des 2- et 4-picolines, la réactivité de l'atome d'halogène des acétyléniques l'emporte sur celle de l'hydrogène mobile.

2° Il en est tout autrement avec la 3-picoline; on sait que l'hydrogène du groupe méthyle s'y montre moins actif et son dérivé métallique utilisable pour de pareilles synthèses est le picolyl-sodium pris au sein de NH_3 liquide. Quand on l'oppose comme ci-dessus aux iodoacétyléniques, on récupère finalement en totalité la picoline originelle et la molécule acétylénique se transforme en produits d'autocondensation mal définis; le picolyl-sodium paraît donc céder son métal à la fonction acétylénique vrai selon le schéma (II).

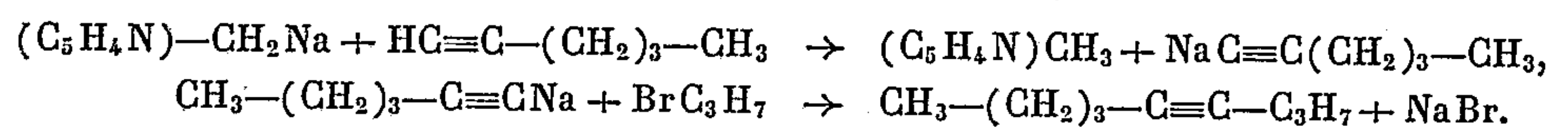
Nous avons recherché la preuve de cette hypothèse en supprimant dans l'acétylénique l'hydrogène mobile susceptible d'entrer en compétition avec l'halogène, c'est-à-dire en faisant réagir avec le 3-picolyl-sodium dans NH_3 liquide un iodure d'acétylénique *bisubstitué* :



$$(C_5H_4N)CH_2Na + I(CH_2)_n{-}C{\equiv}CR \rightarrow (C_5H_4N){-}CH_2{-}(CH_2)_n{-}C{\equiv}CR + NaI.$$

Les 3-pyridylalcynes attendus se forment alors régulièrement selon une réaction de type (I) : c'est donc bien, dans la molécule acétylénique, l'atome d'hydrogène mobile qui réagissait précédemment avec la molécule picolique préférentiellement à l'halogène, et le picolyl-sodium servait seulement de vecteur du métal sans intervenir dans la synthèse.

D'ailleurs nous avons apporté une preuve supplémentaire de cette vue par l'expérience suivante : si l'on oppose, toujours dans NH_3 liquide, le 3-picolyl-sodium à l'hexyne-1 en présence de bromure de propyle, on obtient le nonyne-4; la réaction a donc lieu entre le dérivé halogéné saturé et l'acétylénique vrai, transformé en dérivé sodé par le picolyl-sodium qui joue seulement le rôle auxiliaire de sodant :



$$(C_5H_4N){-}CH_2Na + HC{\equiv}C{-}(CH_2)_3{-}CH_3 \rightarrow (C_5H_4N)CH_3 + NaC{\equiv}C(CH_2)_3{-}CH_3,$$
$$CH_3{-}(CH_2)_3{-}C{\equiv}CNa + BrC_3H_7 \rightarrow CH_3{-}(CH_2)_3{-}C{\equiv}C{-}C_3H_7 + NaBr.$$

Il apparaît donc bien que vis-à-vis de la 3-picoline, c'est l'atome d'hydrogène actif qui réagit préférentiellement à l'halogène dans la molécule des acétyléniques halogénés.

Enfin nous avons observé que les 2- et 4-picolyl-sodium, dans des conditions identiques, réagissent, du moins en proportion fortement prépon-

dérante, sur l'extrémité halogénée de l'acétylénique en conduisant aux pyridylalcynes correspondants [réaction (I)].

L'ensemble de ces observations permet d'ébaucher une hiérarchie dans la mobilité des hydrogènes des divers types évoqués plus haut; l'hydrogène des halogénoalcynes est plus mobile que celui de la 3-picoline puisqu'il la déplace de sa combinaison métallique; mais il n'est pas suffisamment « acide » pour libérer dans les mêmes conditions les 2- et 4-picolines de leurs dérivés alcalins, ce qui laisse entière la possibilité de réaction de l'halogène de la molécule acétylénique vis-à-vis du picolyl-sodium.

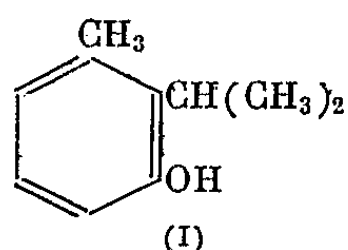
Il serait intéressant de confronter cette classification avec celle que donneraient les pK respectifs de tous ces « acides faibles » mais d'ores et déjà on trouve dans cette loi expérimentale des indications utiles pour les synthèses futures. Ces recherches sont continuées.

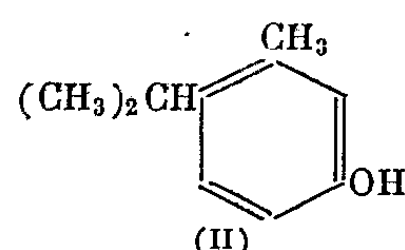
(1) J. A. Gautier, I. Marszak et M. Miocque, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 415.
(2) M. Miocque, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1470.
(3) M. Miocque, *Thèse Doct. Sc. État*, Paris, 1959.

(Faculté de Pharmacie de Paris, Chaire de Chimie organique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Passage de deux isopropylmétacrésols au même orthocymène.* Note de M. **Léonce Bert**, transmise par M. Marcel Delépine.

Des quatre isopropylmétacrésols connus, deux ont leurs alcoyles en position ortho. Leurs structures, en formule de Kekulé simplifiée, sont les suivantes :





Les orthocymènes qui dérivent théoriquement de (I) et (II) par remplacement de leur hydroxyle par de l'hydrogène devraient être différents, car leurs graphiques ne sont pas superposables.

Il était intéressant de le vérifier pour deux raisons :

1° pour confirmer les conclusions de tous les chimistes qui, dans l'étude expérimentale minutieuse de nombreux autres cas de bisubstitution dans le noyau benzénique n'ont jamais obtenu plus de trois isomères désignés sous les noms d'ortho, de méta et de paradérivés suivant que les deux substituants sont côte à côte ou séparés par un ou deux atomes de carbone;

2° pour chercher à rendre plus accessible l'orthocymène, produit rare et coûteux, dont seuls de petits échantillons ont été synthétisés en partant d'autres composés. Les cyménols (I) et (II), matière première de notre nouvelle synthèse de l'orthocymène se préparent, comme on sait, soit par sulfo- ou phospho-isopropylation du métacrésol, soit par condensation de ce phénol avec le chlorure ou le bromure d'isopropyle en présence de chlorure ou de bromure d'aluminium anhydres. Leurs propriétés physiques sont très différentes :

$É_{760}$ 228°,5, F 69° pour (I) et $É_{760}$ 246°, F 114° pour (II).

Pour passer de (I) et (II) aux orthocymènes correspondants, nous avons eu recours au procédé qui nous avait donné le paracymène purissime en partant du thymol [1] : transformation par le pentabromure de phosphore des cyménols en bromocymènes, dont les magnésiens, décomposés par l'eau libèrent les cymènes cherchés. Le rendement des bromurations ne dépasse pas 20 %, celui des magnésiens atteint 75 % et l'hydrolyse finale, calculée sur le R Mg Br présent, est quantitative.

Les hydrocarbures obtenus sont lavés à fond avec une lessive de soude diluée, puis de potasse, enfin avec de l'eau, puis séchés et distillés. Les fractions 170-180° sont rectifiées cinq fois sur du sodium. Elles passent presque entièrement à point fixe.

Pour assurer les constantes des deux orthocymènes dérivés des

cyménols (I) et (II), nous avons préparé, au prix de beaucoup de temps et de réactifs, 87 g du premier et 92 g du second.

Examinés dans les mêmes conditions, nos deux orthocymènes se sont montrés identiques : $É_{760}$ 175°,1 d_4^{15} 0,880, n_D^{15} 1,503.

Ainsi donc, comme il fallait s'y attendre, que les radicaux méthyle et isopropyle des deux méthylisopropylbenzènes en position otho soient sur deux carbones échangeant entre eux une simple ou une double liaison, les deux hydrocarbures ne sont pas isomères : (I) et (II) conduisent au même orthocymène et ce, par une voie presque aussi pénible et onéreuse que celles suivies par d'autres auteurs, à partir d'autres corps.

Pour rendre enfin aisée et relativement peu coûteuse la préparation de l'orthocymène, il faut, comme nous le ferons connaître dans une nouvelle publication, condenser le sulfate neutre d'isopropyle avec le magnésien de l'orthobromotoluène.

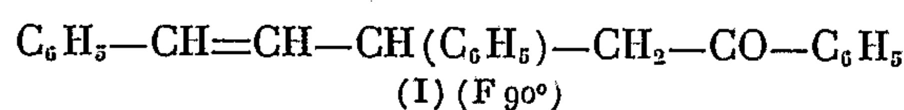
(1) L. Bert, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 37, 1925, p. 1252.

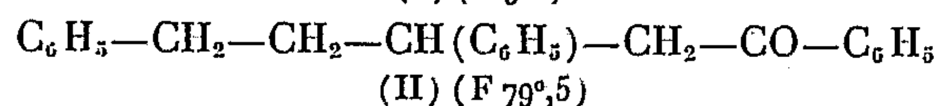
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acides du type triphényl-3.5.7 heptanoïque.* Note de M. **Albert Kirrmann** et Mme **Odette Julg-Colbe**, présentée par M. Marcel Delépine.

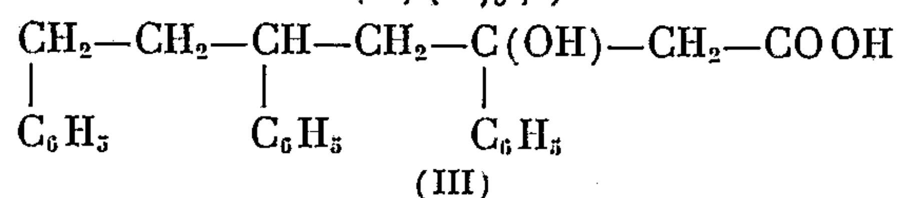
Synthèse, par réaction de Réformatzky, du triphényl-3.5.7 hydroxy-3 heptanoïque (deux diastéréoisomères); déshydratation en acides α et β éthyléniques, réduction de l'hydroxyle.

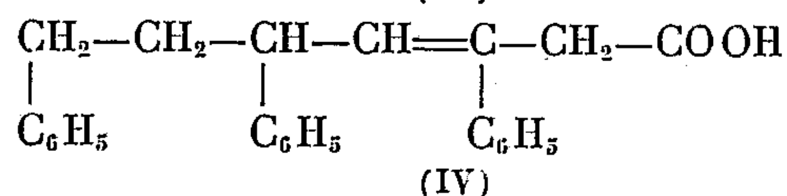
Le squelette carboné d'un acide aliphatique du type *n*-heptanoïque, et dont un atome de carbone sur deux porte un noyau benzénique, a pu être édifié par des réactions assez simples. Une condensation d'aldéhyde cinnamique avec l'acétophénone fournit la diphényl-1.5 pentadien-2.4 one-1, sur laquelle un magnésien se fixe facilement en 1-4 pour former la cétone triphénylée (I) (1), (2).

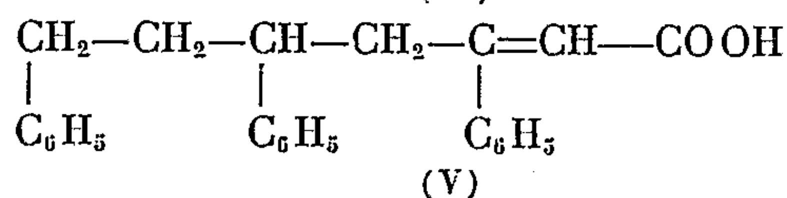
Par hydrogénation de la double liaison en 4, on obtient la triphényl-1.3.5 pentanone-1 (II) (Rdt 75 %). Une réaction de Réformatzky est ensuite réalisée par le bromacétate d'éthyle en présence de tournures de zinc en milieu benzénique. Par de nombreuses cristallisations fractionnées dans le toluène et l'alcool méthylique, on isole deux hydroxyacides diastéréoisomères, de formule (III).

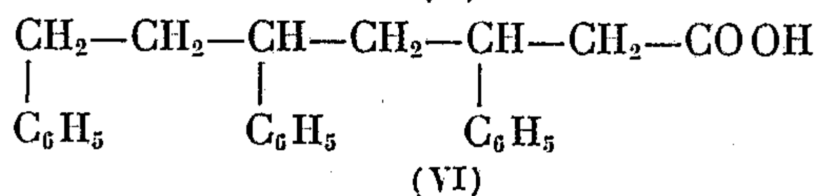












Une bande d'absorption benzénique, commune aux deux isomères, située à 2 590 Å, correspond à leur structure. L'analyse vérifie leur composition. L'isomère α est dimorphe (F 108-109° et 130°). Il a été isolé avec un rendement de 15 %. L'ester méthylique possède un point de fusion étalé (83-87°), qu'il soit préparé par estérification directe ou par le diazométhane.

L'isomère β, F 127-128° est différent de la forme α fondant à 130° d'après l'épreuve de mélange. Il a été obtenu avec un rendement de 30 %. L'ester méthylique β présente également le dimorphisme (F 80 et 96°,5). Les deux isomères forment des sels de pipéridine bien cristallisés et nettement distincts. Les hydroxyacides subissent, en milieu alcalin, la scission avec régénération de la cétone (II).

Les transformations de cet acide (III) se sont révélées difficiles. Nous avons d'abord étudié la déshydratation, qui est classique dans les β-hydroxyacides. Après des essais décevants par P_2O_5 et $POCl_3$, nous avons obtenu l'acide β-éthylénique (IV) par action d'un courant de gaz chlorhydrique dans une solution benzénique, à l'ébullition, d'un ester méthylique de (III). Les deux isomères ont donné le même acide (IV), avec un rendement de 25 à 30 %. La longueur d'onde assez courte de la bande d'absorption intense (2 465 Å, $\varepsilon = 17\,460$) rappelle le styrolène, mais exclut la conjugaison avec le carboxyle. Une oxydation permanganique permet d'isoler l'acétophénone, que seule peut expliquer une coupure en β, suivie de décarboxylation spontanée.

La formation d'acide saturé par réduction de l'hydroxyle s'obtient facilement dans des acides du même type, à chaîne plus courte. Dans notre exemple, de nombreux essais ont échoué, que ce soit par hydrogénation catalytique sur nickel de Raney ou par décomposition thermique du formiate. Le résultat a été atteint par action d'acide iodhydrique et de phosphore sur l'hydroxyacide (III). Une séparation chromatographique sur silice a permis d'isoler avec un rendement de 70 % l'acide saturé (VI), non cristallisé, caractérisé par une bande de type benzénique, peu intense, à 2 580 Å. En tête de l'élution, on obtient son produit de décarboxylation, le triphényl-1.3.5 hexane (Rdt 25 %). Cette fraction est en effet exempte d'oxygène, liquide, et elle possède la même bande peu intense à 2 580 Å.

	F (°C).	pK.	λ_m.	ε_{max}.	Sel de pipéridine (°C).	Ester méthylique (°C).
Acide (III), forme α...	(1) 108-109 (2) 130	5,1	2 590	576	155	83-87
» (III), forme β...	127-128	5,1	2 590	590	140	(1) 80 (2) 96,5
» (IV)...........	123	6,5	2 465	17 460	–	40-45
» (V)............	–	–	2 600	12 000	–	–
» (VI)...........	–	–	2 580	–	–	–
Hydrocarbure.........	–	–	2 580	–	–	–

Un essai analogue par l'iode et le phosphore, effectué sur l'ester méthylique, n'a permis d'isoler que des produits de déshydratation. On retrouve l'acide β-éthylénique cristallisé. Le résidu liquide, non cristallisable, purifié par chromatographie, contient un deuxième acide, isomère du

premier, possédant une bande d'absorption ($\lambda = 2\,600$ Å, $\varepsilon = 12\,000$) très proche de celle de l'acide β-méthylcinnamique ($\lambda = 2\,620$ Å, $\varepsilon = 12\,800$). C'est donc l'acide α-éthylénique (V).

Le tableau contient les constantes physiques des produits isolés. Toutes les compositions sont contrôlées par l'analyse élémentaire. Les pK des acides expriment le pH obtenu avec un pH-mètre à l'électrode de verre après demi-neutralisation dans une solution eau-éthanol à 50 % à la dilution de N/500. Les spectres sont mesurés dans l'alcool à 96°.

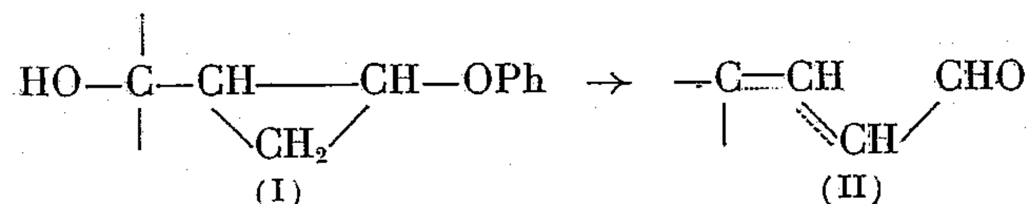
(1) STAUDINGER et STEINHOFER, *Lieb. Ann. Chem.*, 517, 1935, p. 56.
(2) J. P. WIBAUT, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 62, 1943, p. 35.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés aryloxy-1 diméthyl-2.2 cyclopropaniques.* Note de M. **Marc Julia** et Mlle **Michèle Baillargé**, présentée par M. Marcel Delépine.

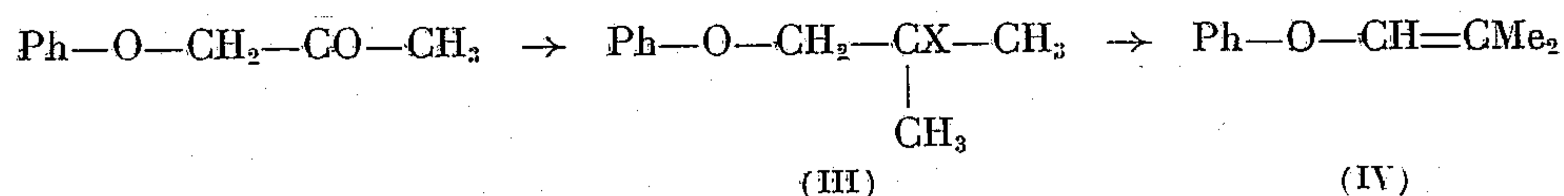
L'isomérisation d'allyl aryléthers a donné des éthers arylvinyliques. Ceux-ci ont été transformés en dérivés cyclopropaniques. Un certain nombre de carbinols phénoxy-3 diméthyl-2.2 cyclopropaniques ont été préparés et transformés en aldéhydes $\alpha.\alpha$-diméthyl β-éthyléniques.

Nous avons récemment montré que les alcools phénoxycyclopropaniques du type (I) se transformaient aisément, sous l'action des acides, en aldéhydes (II), α ou β-éthyléniques ([1]).



La disubstitution du noyau cyclopropanique comme dans (VII) devait conduire à des *aldéhydes β-éthyléniques*. Il nous fallait partir d'éthers vinyliques disubstitués en α.

La réaction de la phénoxyacétone avec le bromure de méthyle magnésium a donné le carbinol éther (III, X = OH) correspondant ([2]). Celui-ci a été transformé en chlorure (III, X = Cl) par le chlorure de thionyle dans la pyridine; par chauffage du chlorure avec la potasse en poudre, on obtient le phénoxy-1 méthyl-2 propène-1 (IV) dont la structure a été vérifiée par l'obtention facile en milieu acide de la dinitrophénylhydrazone ([3]) de l'aldéhyde isobutyrique.

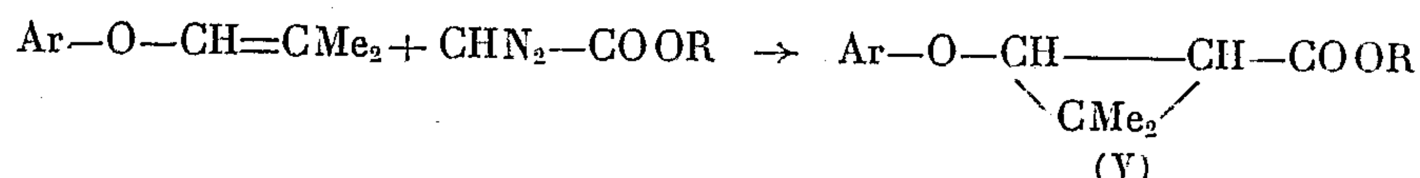


Nous avons trouvé une autre voie plus simple de préparation de (IV) : la transposition allylpropénylique des éthers ([4]) s'applique bien aux éthers de phénols. L'allyloxybenzène chauffé avec du *t*-butylate de potassium a donné du phénylpropényléther (80 %) donnant (68 %) la DNP du propionaldéhyde et le méthallyloxybenzène a donné l'éther IV (85 %), DNP (97 %).

D'autres phénols ont donné des résultats analogues; il est à remarquer que la condensation de certains phénols (pentachloro-, *p*-nitro-, par exemple) avec le chlorure de méthallyle dans l'acétone en présence de carbonate de potassium conduit directement à l'éther vinylique.

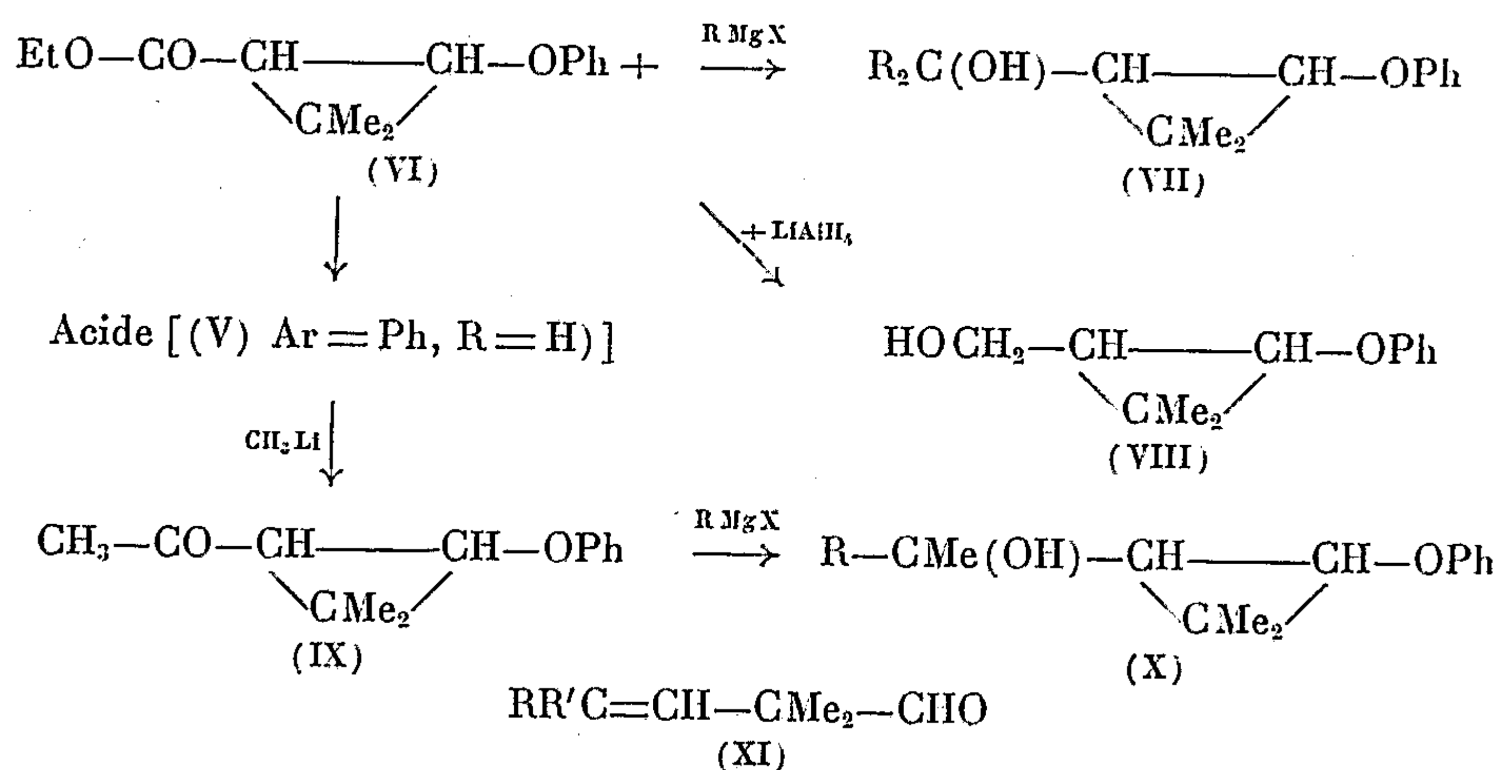
Ces éthers arylvinyliques ainsi aisément accessibles nous ont permis de préparer les dérivés aryloxy-diméthylcyclopropane-carboxyliques (V), ana-

logues diméthylés de composés préparés antérieurement ([5]). Nous avons ainsi obtenu les acides (V, R = H), avec Ar = phényl, F 102°,



o-chlorophényl F 144°, *m*-chlorophényl F 122°, *p*-chlorophényl F 131°, dichloro-2.4 phényl F 126°, pentachlorophényl F 134°, *p*-bromophényl F 135°, *p*-toluyl F 123°, *p*-méthoxyphényl F 84°, *p*-nitrophényl F 168° et *p*-aminophényl F 186-188°.

A partir de l'ester (VI) ainsi aisément accessible ont été préparés un certain nombre d'alcools analogues à (I). La réaction de l'ester (VI) avec le bromure de méthyle magnésium a donné le carbinol,



(VII, R = Me) (90 %), $É_{0,2}$ 119-122°, F 51°. La transposition de ce carbinol en aldéhyde (XI, R = R' = Me) a été réalisée par chauffage avec l'acide sulfurique dilué (56 %) ou traitement par l'acétone chlorhydrique à température ordinaire (80 %). Cette dernière technique a été employée par la suite sauf indication contraire. L'aldéhyde a été oxydé en acide correspondant, sel de S-benzylthiouronium F 140-141°, et réduit en alcool éthylénique, caractérisé par son dinitrobenzoate F 64-65°.

Le bromure de phényle magnésium a conduit de même au carbinol (VII, R = Ph) (70 %) F 101°, qu'on a transposé en aldéhyde (XI, R = Ph) (90 %), $É_{0,02}$ 110-111°, n_D^{24} 1,5820; SC F 145°, DNP F 186°.

La réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium de l'ester (VI) a donné l'alcool primaire (VIII) (75 %), $É_{0,02}$ 96°, n_D^{24} 1,5225; dinitro-3.5 benzoate F 98°. La transposition de ce carbinol a demandé des conditions plus vigoureuses : reflux d'une demi-heure dans H_2SO_4 2 N pour donner l'aldéhyde (XI, R = R' = H) (45 %) identifié par sa SC F 158-160° au produit décrit dans la littérature par Adkins ([6]), DNP F 136°.

La saponification de l'ester (VI) a donné, à côté de l'acide F 102° cité

ci-dessus, probablement trans car largement prépondérant, une petite quantité d'un isomère de F 137° à qui nous attribuons la structure cis.

L'action du méthyle lithium sur l'acide F 102° a donné (88 %) la méthyl-cétone (IX) $É_{0,05}$ 81°, n_D^{24} 1,5095; SC F 124°; la DNP est le bis-dérivé de l'aldéhyde α-diméthyllévulique F 204°. La réduction de cette cétone par l'hydrure de bore potassium a donné l'alcool secondaire (X, R = H) (92 %), $É_{0,2}$ 113-114°, n_D^{24} 1,5100 qui a été transformé en aldéhyde (XI, R = Me, R' = H) (48 %), $É_{760}$ 127-128°, $n_D^{24,5}$ 1,4295; SC F 151°, DNP F 128°.

Le bromure de phénylmagnésium a donné le carbinol (X, R=Ph) (60 %), $É_{0,05}$ 156° qui a été transformé en aldéhyde (XI, R = Ph, R' = Me) (75 %), $É_{0,05}$ 86°, $n_D^{24,5}$ 1,5345; SC F 165°, DNP F 167°.

(1) M. Julia et G. Tchernoff, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1246; 249, 1959, p. 714.

(2) C. D. Hurd et P. Perletz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 40.

(3) Abréviations : dinitrophénylhydrazone = DNP; semicarbazone = SC.

(4) R. Paul, G. Roy, M. Fluchaire et G. Collardeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 126.

(5) M. Julia et G. Tchernoff, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 181 et 185; M. Julia, G. Viel et M. Chancogne, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1353.

(6) H. Adkins et K. Folkers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1420.

(*Service de Chimie Thérapeutique, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte du Crétacé moyen dans le Bétique de Malaga et le Pénibétique d'Antequera (Andalousie).* Note de MM. **Michel Durand Delga**, **Jean Magné** et **Yves Peyre**, présentée par M. Paul Fallot.

Alors que, dans la zone subbétique, le Crétacé moyen (Aptien à Cénomanien) est représenté (1), (2), (3), (4) par d'épaisses marnes à microfaunes pélagiques, dans les unités structurales plus méridionales, par contre, on ne le connaissait qu'à la Sierra Espuña (1). En fait, nous en avons découvert un certain nombre d'affleurements dans la province de Malaga. L'un d'eux est situé au Palo de Malaga, au sein du Mésozoïque qui repose sur le Primaire de l'unité de Malaga. Les autres, au Sud et au Sud-Ouest d'Antequera, sur le territoire étudié par l'un de nous dans sa thèse (Y. P.), se placent dans la chaîne calcaire « pénibétique », unité d'appartenance structurale mal précisée, qui frange au Nord le Bétique de Malaga.

1. Le Crétacé moyen du Palo de Malaga. — La coupe du Cortijo de Cantal, relevée par les géologues de la « Mission d'Andalousie », a été reétudiée par l'un de nous (M. D. D.) en 1957, puis complétée en 1958-1959 avec plusieurs collaborateurs (5).

Plusieurs niveaux jurassiques (calcaires oolitiques à la base, calcaires à *Saccocomidæ* — du Malm supérieur — au sommet) sont creusés d'étroites et profondes fissures que remplit un calcaire ferrugineux rouge brique, chargé de glauconie. Ce mince encroûtement, daté de l'Albien par *Biticinella* cf. *breggiensis,* avec *Lenticulina* sp. et de nombreuses Globigérines, englobe de menus débris, aux contours anguleux et flous, de calcaires berriasiens à *Calpionella* du gr. *elliptica, Tintinnopsella carpathica,* etc., parfois complètement dégagées de leur gangue. La série est complétée, au voisinage, par de minces calcaires roses à *Globotruncana* cf. *coronata, Gl. fornicata, Gl. paraventricosa, Gl.* cf. *sigali* (Santonien-Campanien).

2. Le Crétacé moyen au Sud d'Antequera. — Le Primaire de Malaga s'enfonce au Nord sous le « Flysch de Colmenar », formé par la superposition de plusieurs éléments structuraux (*cf.* Y. Peyre, 1959), et sous lequel surgissent au Nord les chaînons pénibétiques, constitués de calcaires jurassiques que surmontent des calcaires marneux blancs du Néocomien et des marno-calcaires rouge saumon du Crétacé supérieur (6). Ces derniers sont souvent directement superposés au Jurassique, mais en certains points nous avons observé (M. D. D. et Y. P. : été 1958) des encroûtements du Crétacé moyen qui les séparent.

a. Camorro Alto. — Dans la pente au Nord du col séparant le Camorro Alto de la Sierra Pelada, 400 m au Nord-Ouest de la cote 1063, un chemin muletier recoupe l'extrême sommet des calcaires jurassiques, qui appartient déjà au Berriasien (*Calpionella alpina, C. intermedia, Stenosemellopsis hispanica, Tintinnopsella* cf. *carpathica, Nannoconus* gr. *steinmanni,* etc.).

Il est couronné par une surface durcie, ferrugineuse, que surmonte un calcaire verdâtre, microcristallin, piqueté de glauconie, contenant de minuscules débris anguleux du Berriasien sous-jacent, dont les micro-organismes sont parfois dégagés — comme au Palo de Malaga — et avoisinent une association « autochtone » de l'Albien inférieur (ou du passage Aptien-Albien) : nombreuses *Globigerina* dont *G. planispira*, *Globigerinella* et *Biglobigerinella* (?) apparentées à celles signalées par J. Sigal (1958) dans le Gargasien vocontien, rares *Ticinella roberti*, *Hedbergella* sp. ?, *Lenticulina* sp. Les marno-calcaires rouges qui viennent au-dessus sont attribués au Crétacé supérieur.

b. Sierra del Torcal. — Sur le même chemin, à 750 m au Sud-Ouest du Cortijo de los Navazos (altitude 940 m d'après la carte au 50 000e), les calcaires gris jurassiques sont creusés de cavités irrégulières que remplit un calcaire compact, rouge brique, très glauconieux, identique à l'Albien du Palo de Malaga. La microfaune indique cependant son âge cénomanien (moyen ou supérieur) : Globigérines très nombreuses et variées, abondants *Rotalipora* dont *R. apenninica*, assez fréquents *Thalmanninella*, *Globigerinella* sp., *Ticinella* sp. (?). Les marnes roses du « Crétacé supérieur », englobant à leur base des galets mal roulés (maximum 10 cm) de calcaires jurassiques, viennent immédiatement au-dessus.

3. Le Crétacé moyen au Sud-Ouest d'Antequera. — Une quinzaine de kilomètres plus à l'Ouest, au fond du ravin séparant la Sierra de Huma du Tajo del Cuervo, à l'Est du Cortijo de Castillo (Fuente de la Viuda), l'un de nous (Y. P.) a observé en 1958 la superposition aux calcaires gris jurassiques — en réalité berriasiens à leur sommet (*Calp. elliptica*, *Sten. hispanica*, *Tint. carpathica*, *Nannoconus* gr. *steinmanni*, etc.) — d'une quinzaine de mètres de marnes noirâtres à nombreux lits de calcaire blanc. Les deux formations sont séparées par un niveau discontinu, plus ou moins glauconieux, riche en nodules calcaires à structure en oignon, peut-être d'origine algaire. La base des marnes, au-dessus des nodules, est albienne (très nombreuses *Globigerina* dont *G. planispira*, *Biticinella* cf. *breggiensis*, *Ticinella roberti*, *Lenticulina* sp., *Gyroidina* sp., rares *Ammodiscus* et *Trochammina*), alors que leur sommet, immédiatement sous les marno-calcaires rouges du « Crétacé supérieur », appartient au Cénomanien inférieur ou moyen : très abondants *Rotalipora* (*R. apenninica*, *R. globotruncanoides*) et *Globigerina*, *Globorotalites* sp., rares *Osangularia* cf. *cheniourensis*, *Lenticulina* sp., *Clavulinoides* sp.

4. Le Crétacé moyen de la Sierra Espuña (prov. de Murcie). — Ce massif peut représenter (1) le front de la nappe de Malaga plongeant dans le Subbétique. L'un de nous (Y. P.) a revu (7) en 1958 la coupe de Prat Mayor, déjà décrite par P. Fallot. Le sommet des calcaires jurassiques, à lits de silex, légèrement glauconieux, est riche en débris d'Echinodermes, en Textulariidés, avec de très rares *Calpionella alpina* (Tithonique ou Berriasien). Au-dessus viennent des calcaires vert foncé, très

glauconieux, peu cohérents (environ 10 m), datés à leur partie moyenne de l'Albien, probablement supérieur (nombreuses *Globigerina* dont *G.* cf. *washitensis*, Textulariidés, *Patellina* sp., Ostracodes, dents de Poissons) : ces horizons avaient déjà fourni (¹) de nombreux Oursins albiens, des Bélemnites et quelques Ammonites mal déterminables mais à cachet aptien supérieur. Immédiatement au-dessus, un banc calcaire, encore glauconieux, est daté du Sénonien supérieur par *Globotruncana* gr. *lapparenti*, *Gl.* cf. *sigali*, *Gl.* gr. *stuarti*, etc.

CONCLUSION. — Ainsi, dans les unités structurales méridionales des cordillères bétiques (Mésozoïque reposant sur la carapace de la nappe de Malaga, Pénibétique plus externe), il existe des traces d'un Crétacé moyen glauconieux (Aptien supérieur à Cénomanien), souvent réduit, toujours incomplet. Il repose, par une surface de ravinement ou d'altération, sur les calcaires jurassiques ou néocomiens. Bien qu'il les remanie, des traces incontestables d'érosion aérienne manquent : nous envisageons plutôt un régime de non-dépôt ou d'altération sous-marine entre le Berriasien et le Cénomanien supérieur, dans les régions décrites ici. On n'observe donc pas le passage graduel du Néocomien au Sénonien, proposé par certains auteurs (²), (⁶).

A Malaga et dans la Sierra Espuña, le Sénonien repose directement sur le Crétacé moyen (émersion ou lacune). Dans le domaine pénibétique, par contre, il est vraisemblable que le faciès des marno-calcaires rouge saumon du « Crétacé supérieur » débute déjà au Cénomanien, pour se poursuivre au Sénonien et jusque dans l'Éocène supérieur.

(¹) P. FALLOT, *El sistema cretáceo en las cordilleras béticas*, Madrid, C. S. I. S., 1945.

(²) E. ALASTRUÉ, *Mem. Inst. geol. y min. España*, 57, 1956, p. 301-323.

(³) Y. PEYRE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2137.

(⁴) P. FALLOT, J. MAGNÉ et J. SIGAL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2686 et 2833.

(⁵) J. AZÉMA, M. DURAND DELGA et Y. PEYRE, *Corte del Mesosoico y del de Eoceno en El Palo de Málaga, Bol. Inst. geol. y min. España* (sous presse).

(⁶) M. BLUMENTHAL, *Ecl. geol. Helv.*, 23, 1930, p. 41-293.

(⁷) N. et Y. PEYRE, *Observaciones geológicas en la Sierra de Espuña (Murcia), Bol. Inst. geol. y min. España* (sous presse).

GÉOLOGIE. — *La déformation récente de l'Afrique du Nord.* Note de M. **Georges Dubourdieu**, présentée par M. Paul Fallot.

Des mouvements horizontaux ont affecté la Tunisie centrale et l'Algérie de l'Est. Ces mouvements sont postérieurs à du Miocène marin là où ils sont datés. Ils sont décelables grâce aux décrochements des failles bordières de nombreux fossés d'effondrement, correspondent à des poussées dirigées vers le Sud-Ouest, déterminent en surface des complications structurales, par exemple le petit charriage de l'Ouenza ou celui, très probable, du djebel Mesloula. Le socle anté-triasique est cisaillé selon des dislocations nord est-sud ouest, il est débité en lames parallèles et, par rapport à la Tunisie orientale supposée fixe, il s'est d'autant plus déplacé vers le Sud-Ouest qu'on pénètre davantage en territoire algérien. Or, le phénomène évoqué semble intéresser l'Afrique du Nord tout entière, ce qui impliquerait, cumulativement, une déformation stupéfiante du Maghreb à l'approche de la période actuelle.

Les dislocations dont je vais faire état jalonnent les « structures transversales » de L. Glangeaud. En voici les principales, repérées par leurs positions. D'abord, entre la Tunisie de l'Est et la Tunisie « mobile », divers accidents, plus ou moins complexes, marquant sans doute une zone de transition : failles du Zaghouan, du Mrhila, des environs de Kairouan et de Sidi bou Zid. Puis, toute la série des transversales algéro-marocaines : Tunis-El Ma el Abiod, Medjez el Bab-Youks les Bains, environs de Bizerte-Ouenza-Khenchela, région de Tabarka-Aïn Draham-Souk Ahras, La Calle-Medjez Sfa, plaine de Bône-Guelma-Batna, environs de Philippeville-Constantine-Barika, Collo-Colbert-djebel bou Kahil, région de Bougie-Akbou-djebel Choukchot, Dellys-région de Boghari, Tipaza-Teniet el Had-Vialar, Ténès-Colomb Béchar, environs de Tlemcen-Berguent, transversale de la Moulouya, enfin l'accident majeur Melilla-Tiznit.

Les « transversales » groupent des anomalies structurales variées mais toutes caractérisées par leurs alignements selon des axes orientés du Nord-Est au Sud-Ouest. Par conséquent, dès qu'elles se manifestent là où les directrices tectoniques de l'Afrique du Nord n'ont pas une direction nord est-sud ouest, elles sont obliques sur ces directrices, d'où leur dénomination. De nombreuses raisons donnent à penser que ces transversales suivent toutes de grands décrochements du socle profond, en voici quelques-unes. Lorsqu'on dispose en surface de repères liés au vieux bâti anté-triasique, ces repères sont décrochés sur des distances assez considérables. Je l'ai montré à l'Est du Maghreb, dans la zone des fossés algéro-tunisiens. A plus forte raison, les mouvements du socle seront-ils manifestes là où le socle affleure, qu'ils se traduisent par des décrochements typiques, ou par des déformations sensibles sur une certaine étendue à la

jonction de panneaux déplacés de quantités différentes. Le Carbonifère de Colomb-Béchar a été entraîné au Sud-Ouest, à l'Ouest d'une ligne Bou Zireg-Abadla; le Précambrien et le Primaire du Sud-Marocain sont décalés eux aussi de part et d'autre d'un axe passant à 20 km environ à l'Est de Boulmane du Dadès. Mais, d'une manière très générale en Algérie, les progressions du socle ne sont qu'indirectement décelables. Sur les panneaux les plus déplacés — et au voisinage immédiat des éléments moins mobiles — les plis de couverture vont prendre, s'ils ne l'avaient déjà, la direction des poussées subies par le tréfonds. Les cas typiques sont nombreux, je cite les Azerou dans les Bibans ou les chaînons à l'Est de Châteaudun du Rhumel.

Les évocations ci-dessus, significatives pourtant, ne sauraient suffire. Car, en fait, ce sont tous les traits de la géologie maghrébine qui ont souffert des perturbations mises en cause. Le Trias diapir, dont les affleurements sont exagérément étendus dans les confins algéro-tunisiens (et précisément dans les secteurs de décrochements profonds), est souvent contraint de se mouvoir vers le Sud-Ouest, ou même de s'injecter longitudinalement dans les séries avoisinantes. J'ai signalé ce phénomène au Mesloula, il se produit à l'Ouenza, on le pressent au Sud de Souk Ahras. Entre Sidi Aïssa et le djebel Choukchot, toutes les formations sédimentaires (Miocène compris), qu'il s'agisse de l'autochtone ou des unités charriées des complexes sud-telliens, toutes ces formations sont brusquement refoulées de 10 à 15 km en direction du Sud-Ouest. Vers Oued Zenati, des poussées horizontales, toujours dirigées vers le Sud-Ouest, affectent les divers constituants géologiques d'un domaine compliqué, en particulier des « écailles » éocènes et le matériel de la nappe numidienne. Ce même Numidien est pareillement déformé dans la zone de la Bou Namoussa, au Sud-Est de Bône. Entre Constantine et Philippeville, dans la région du col des Oliviers, l'axe est-ouest de la chaîne Numidique est décalé à son tour d'une dizaine de kilomètres. La chaîne calcaire du Djurdjura, interrompue dans la région d'Akbou, aurait son prolongement reporté au djebel Arbalou, à l'Ouest de Bougie. Le témoin du Bou Hatem marquerait alors, pour sa part, la réapparition du cristallin de Grande Kabylie après un décrochement intense. Au Maroc enfin, l'accident de Melilla-Tiznit décale de 50 km au moins les unités rifaines ou pré-rifaines, tandis que, dans la région de Marrakech, il déplace le Haut-Atlas lui-même sur une distance comparable.

Ces remarques diverses mais toutes apparentées sont des exemples parmi d'autres. Je souligne simplement deux faits : toutes les perturbations considérées, d'un bout à l'autre du Maghreb, s'expliquent aisément par des décrochements du socle en direction du Sud-Ouest; ces perturbations affectent notamment les unités complexes du littoral méditerranéen, qu'il s'agisse des unités kabyles, telliennes ou rifaines, sud-telliennes, etc. On est ainsi conduit, en définitive, à concevoir un phénomène récent d'une

ampleur extraordinaire. Depuis un certain moment de l'époque miocène — depuis le Miocène antérieur aux nappes mais après la mise en place des nappes — la Berbérie s'est déformée tout entière à la manière d'un jeu de cartes qu'on pousse sur une table. Chaque carte bouge peu par rapport à sa voisine, mais les deux cartes extrêmes s'éloignent beaucoup l'une de l'autre. Dans le cas de l'Afrique, et par rapport au site de Kairouan choisi comme référence, Tanger a progressé de quelque 250 ou 300 km en direction du Sud-Ouest. Ou si l'on prefère, tout étant relatif, c'est Kairouan qui s'est avancé au Nord-Est par rapport à une base supposée immuable dans la zone de Tanger.

Ces conclusions incitent à évoquer Wegener. Car admettre une déformation globale du Maghreb — déformation imputable à l'entraînement différentiel des éléments d'un socle morcelé — oblige à faire mouvoir d'une manière analogue certaines parties du môle européen. Et de tels mouvements, postérieurs à la tectonique tertiaire, impliqueraient eux-mêmes, avec une opposition de forces réactives variables, le déplacement relatif de très grandes masses continentales.

Indépendamment de cet aspect théorique, les décrochements cumulatifs de l'Afrique du Nord auraient leur importance pour la compréhension de divers problèmes régionaux; ils permettraient notamment de rétablir les grandes unités charriées des zones littorales dans les positions qu'elles occupaient jadis après leurs mises en place et, ainsi, d'en faciliter peut-être l'analyse si délicate. Et puis, il y a des relations fréquentes entre les dislocations évoquées et le volcanisme récent, entre elles et de nombreux gîtes minéraux, entre ces mêmes accidents et les sources thermales. Si l'on tient compte, pour finir, de l'intérêt qu'il pourrait y avoir à confronter les vues proposées avec les données de la séismologie, on comprendra la publication de ces lignes malgré leur part d'intuitions encore non contrôlées.

GÉOLOGIE. — *Ages, par radiocarbone, de deux formations des environs de Rabat (Maroc).* Note de M. **Marcel Gigout**, présentée par M. Paul Fallot.

Le niveau marin de + 2 m du littoral marocain remonterait à 6 000 ans, comme l'épisode flandrien de Calais, la mer à Littorines de l'Europe septentrionale, et l'optimum climatique. Le dépôt terminal des alluvions rharbiennes de l'estuaire du Bou-Regreg daterait du XIIe siècle, et le creusement ultérieur pourrait avoir une cause anthropique.

Nous présentons les premières déterminations de l'âge absolu, par la méthode du carbone radioactif, concernant d'une part la plage fossile de + 2 m du Maroc, d'autre part les alluvions des plus récentes terrasses. Les analyses ont été faites, grâce à l'intervention du Professeur Rhodes W. Fairbridge, par le Docteur Wallace Broecker, géochimiste du Laboratoire géologique Lamont, de l'Université de Columbia à New-York.

Comme il a été déjà dit (1), un gisement de poteries néolithiques ou plus récentes a été découvert au sein des alluvions de la dernière terrasse du Bou-Regreg, dans sa basse vallée, près de Rabat (au point de coordonnées Lambert 373 × 375). Les alluvions fines, grises, avec galets à la base, représentent ici l'étage Rharbien. Dans les puits, et la berge de l'oued, au point 372,1 × 373,2, on voit les alluvions reposer sur des argiles d'estuaire à Scrobiculaires, Coques, Huîtres, *Melanopsis*, etc. Cette dernière formation appartient au remplissage flandrien du ria fossile du Bou-Regreg, remplissage qui a atteint un niveau de 2 m au-dessus de l'estuaire actuel, dans la partie amont.

On sait également qu'à Témara et Miramar, soit à 12 km au Sud-Ouest de l'embouchure du Bou-Regreg, une plage consolidée est conservée à 2 m maximum au-dessus de la plage actuelle, que cette plage fossile remanie un « kjoekenmoeding », et qu'elle repose sur les derniers limons-sols rouges de l'étage Soltanien.

L'amplitude maximale des marées est ici de 3,7 m. L'encastrement des dépôts et formes actuels dans ceux du Quaternaire récent permet d'attribuer l'estuaire et les plages fossiles à une période pendant laquelle le niveau de l'océan s'est élevé jusqu'à 2 m plus haut que maintenant.

Les sables de la plage de + 2 m de Miramar contiennent en abondance des coquilles de *Mytilus africanus* Chemn., *Cardium edule* L., *Patella intermedia* Jeffr., et autres espèces de la faune littorale actuelle. Un échantillon de ces coquilles analysé par M. Broecker (éch. L-398 B de Lamont; z 69 de Gigout) a donné un âge de 5 970 ± 130 ans. Ainsi, la première détermination d'âge absolu du niveau de + 2 m marocain confirme le rapprochement proposé (2) avec l'optimum climatique d'Europe, qui remonte à 4 000 ans avant J. C., environ. L'optimum climatique, période

légèrement plus chaude et sèche que l'état présent, est estimé responsable de la transgression de la mer à Littorines, ou épisode de Calais du Flandrien moyen.

Les poteries signalées dans les alluvions du bas Bou-Regreg sont concentrées à un horizon situé à 3 m sous la surface de la terrasse, et 3 m au-dessus de l'oued à l'étiage et marée basse. Elles sont accompagnées de fragments de charbon de bois, que M. Broecker a analysés (éch. L-398 de Lamont; z 36 de Gigout). L'âge obtenu est 800 ± 200 ans. Ceci veut dire que vers le XIIe siècle l'alluvionnement devait encore se poursuivre dans le bas Bou-Regreg. Si cette date est confirmée, il semble qu'une explication anthropique plutôt que climatique devra être mise en avant pour le creusement moderne, qui a interrompu l'alluvionnement rharbien. On pense à la dégradation des prairies, forêts et sols, par l'extension du nomadisme ([3]).

La dernière transgression marine a été retrouvée en de nombreux endroits de la Méditerranée occidentale, souvent à l'altitude de + 2 m : Algérie, Andalousie, Baléares, Sicile et l'Italie du Sud. Quant aux alluvions rharbiennes, semblables dans tous les oueds d'Afrique du Nord, elles sont certainement plus récentes qu'on le croyait il y a quelques années. Elles paraissent d'ailleurs étroitement apparentées aux « alluvions modernes » des rivières d'Europe occidentale.

([1]) *C. R. Soc. géol. Fr.*, n° 12, 1954, p. 266. Les poteries étaient dites néolithiques parce qu'on n'imaginait pas alors que les alluvions puissent être historiques. En réalité, ce sont des fragments frustes mais atypiques.

([2]) M. GIGOUT, *Trav. Institut scient. chérifien*, sér. géol. n° 7, 1957, p. 51.

([3]) *Cf.* J. BOULAINE, *Thèse*, Faculté des Sciences, Alger, 1957, n° 1, p. 90.

(Faculté des Sciences de Lyon.)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence d'une nouvelle phase tectonique « léonienne » d'âge Westphalien D dans le Nord-Ouest de l'Espagne.* Note (*) de M. **Robert Herman Wagner**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des conglomérats puissants, en discordance totale sur un socle antérieurement plissé, ont été datés par une flore d'âge Westphalien D supérieur. L'aspect torrentiel des conglomérats, fossilisant un relief jeune, suggère une phase tectonique immédiatement antérieure aux dépôts. Elle est désignée ici sous le nom de phase *léonienne* de l'orogénèse hercynienne.

A l'Est de la région minière de Sabero, située dans la partie nord-est de la province de Léon, en Espagne septentrionale, il y a un fort développement des poudingues calcaires et schistes houillers intercalés qui reposent en discordance angulaire sur des couches dévoniennes et viséo-namuriennes antérieurement plissées. C'est la même région sur laquelle j'ai publié une courte publication [1], traitant des caractéristiques lithologiques des couches de base de la série post-*asturienne*, d'âge Stéphanien B, dans le flanc sud de la Cordillère cantabrique. J'avais d'abord généralisé l'âge Stéphanien, établi pour le terrain houiller voisin de Sabero, à la formation discordante de poudingues et schistes intercalés qui affleurent près des villages de Santa Olaja de la Varga et d'Ocejo de la Peña. Ceci est à rectifier maintenant grâce à la découverte d'une flore d'âge Westphalien D supérieur dans la formation discordante. Celle-ci se trouve à quelques dizaines de mètres au-dessus de la discordance nettement accusée, tout près du village d'Ocejo de la Peña. Elle fut découverte par un des habitants du village, M. Tomás Fernández, qui m'a guidé sur les lieux. Les espèces suivantes y ont été trouvées : *Neuropteris ovata* Hoffm., *Linopteris neuropteroides* (Gutb.), *Lin. neuropteroides minor* H. Pot., *Potoniea* sp., *Callipteridium* cf. *armasi* (Zeiller), *Alethopteris zeilleri* Ragot mnscr. (= *A. grandini* Zeiller, *non* Brongn.) var., *A. grandinioides* Kessler, *Sphenopteris* sp. div., *Mariopteris nervosa* (Brongn.), *Alloiopteris erosa* (Gutb.), *Pecopteris plumosa* (Artis), *Pec. unita* Brongn., *Pec. polymorpha* Brongn., *Pec.* sp. (cf. *folchwillerensis* Corsin), *Pec.* nov. sp. (aff. *arborescens* Schl.), *Sphenophyllum emarginatum* Brongn., *Annularia sphenophylloides* Zenker, *A. stellata* (Schl.), *Calamostachys tuberculata* Sternb., *Calamites* sp., *Lepidophyllum* sp. Cette flore, représentée par des échantillons nombreux et bien préservés, est certainement d'âge Westphalien D le plus supérieur. Sauf l'espèce *Alethopteris zeilleri* Ragot, qui est plutôt caractéristique du Stéphanien moyen et supérieur, l'ensemble des éléments représentés ici est nettement comparable à l'association des espèces connues des Flambants les plus supérieurs de la Lorraine [2]. Dans la péninsule ibérique, c'est l'équivalent des flores d'Ervedosa et de Santa Suzana décrites par Teixeira [3] du Portugal.

Une autre localité dans la même formation discordante d'Ocejo de la

Peña (terril au Sud du village) a livré : *Neuropteris scheuchzeri* Hoffm., *Linopteris neuropteroides* (Gutb.), *Alethopteris zeilleri* Ragot, *Mariopteris* sp., *Pecopteris unita* Brongn., *Pec. polymorpha* Brongn., *Lepidophyllum* sp., une association qui pourrait bien appartenir au Westphalien D supérieur.

La présence de conglomérats puissants d'âge Westphalien D supérieur, en discordance totale avec des roches antérieurement plissées, pose la question de l'âge qu'il faut attribuer aux mouvements tectoniques responsables. Dans la série sous-jacente les roches les plus récentes sont d'âge Viséo-Namurien. Il est possible qu'elles furent plissées pendant la phase *Curavacas*, d'âge post-Namurien et pré-Westphalien B supérieur ([4]), qui a été reconnue dans la province voisine de Palencia ([5]). Cependant, il y a aussi une forte indication de mouvements postérieurs, plus récents que le Westphalien inférieur, dans l'allure de la discordance qui montre la présence de dépôts torrentiels sur un relief assez jeune et certainement pas pénéplainisé. Cela donne l'impression qu'il s'agit de mouvements immédiatement antérieurs au dépôt des conglomérats calcaires et schistes houillers d'Ocejo de la Peña, c'est-à-dire de mouvements d'âge vraisemblablement Westphalien D moyen. Ils appartiendraient, alors, à une phase tectonique inconnue jusqu'à présent que je propose d'appeler la phase « *léonienne* » de l'orogénèse hercynienne.

Nous connaissons à présent cinq ou six phases hercyniennes dans le Nord-Ouest de l'Espagne. Ce sont les phases *bretonne* (post-Famennien, pré-Viséen), *curavacas* (post-Namurien, pré-Westphalien B sup.), *léonienne* (Westphalien D), *asturienne* (entre le Stéphanien A et B) ([6]), et *ouralienne* ou *saalienne* ([7]). Quant à la phase *léonienne*, on ne connaît pas encore son extension géographique. Toutefois, dans la partie nord de la province de Palencia, de Sitter a reconnu une discordance locale qui, par la suite, a été cartographiée par Breimer ([8]) et datée comme pré-Stéphanien A par moi-même ([8]). Cette discordance, qui est angulaire au mont de San Cristóbal, disparaît déjà à quelques kilomètres plus à l'Est, où l'on voit une concordance absolue entre les couches du Stéphanien A et celles d'âge vraisemblablement Westphalien D qui les précèdent. Un autre intervalle d'érosion dans la même série de couches a été décrit récemment par Nederlof ([9]) près du mont de Cabra Mocha ([10]). Il se trouve à peu près 100 m au-dessous du niveau de San Cristóbal (Stéphanien A le plus inférieur) et à quelque 750 m au-dessus du faisceau houiller de San Cebrián qui a été daté comme Westphalien D inférieur ([11]). Par conséquent, il est possible que l'intervalle d'érosion de Cabra Mocha soit d'âge Westphalien D moyen ou même supérieur. La coïncidence de deux intervalles d'érosion d'âge Westphalien D dans la province de Palencia avec les témoins plus ou moins contemporains de la phase tectonique *léonienne* dans le Nord-Est de Léon, fait supposer que cette phase a intéressé le territoire des deux provinces. Si l'on juge par l'allure plus brutale de la discordance à Léon,

la phase *léonienne* a eu son effet maximal dans la partie occidentale du territoire, puisque les phénomènes sont beaucoup moins importants vers l'Est, où, finalement, ils paraissent cesser totalement. Dans le même ordre d'idées, on pourrait invoquer le léger décalage entre l'âge Westphalien D le plus supérieur établi pour la formation post-tectonique d'Ocejo de la Peña (Léon) et le Stéphanien A le plus inférieur déterminé pour la formation de San Cristóbal (Palencia), pour en conclure que les mouvements de la phase *léonienne* se sont propagés de l'Ouest à l'Est, approximativement.

On n'a pas de données sur l'existence de mouvements d'âge Westphalien D dans les autres régions paléozoïques du Nord-Ouest de l'Espagne. Indiquons, toutefois, qu'Adaro (12) a signalé des conglomérats calcaires (« gonfolitas ») dans la partie la plus supérieure de la série houillère du « Bassin Central » des Asturies, série qui a été datée par Jongmans (13) comme étant d'âge Westphalien C-D.

(*) Séance du 21 décembre 1959.

(1) *Estudios Geológicos*, 13, nos 35-36, 1957, p. 229-239.

(2) *Cf.* les travaux de P. Bertrand, P. Corsin, P. Guthörl et autres sur les flores de la Sarre. Des données d'ensemble ont été consignées par Corsin, 1952 (*C. R.* 3e *Congr. Carb. à Heerlen*, 1, p. 93-98).

(3) *Voir*, surtout, *Bol. Soc. Geol. Portugal*, 5, nos 1-2, 1944, p. 1-139.

(4) *Cf.* R. H. Wagner, *Estudios Geológicos*, 16, 1960 (sous presse).

(5) *Voir* J. Kanis, *Leidse Geol. Mededelingen*, 21, 1956, p. 377-446.

(6) *Cf.* R. H. Wagner, *Estudios Geológicos*, 11, no 26, 1955, p. 145-202.

(7) Pendant l'intervalle compris entre le Stéphanien C et le Permo-Trias il y eut des mouvements pas encore datés exactement. Par analogie avec le Nord du Portugal, cependant, il est possible que les deux phases *ouralienne* et *saalienne* se soient manifestées dans le Nord-Ouest de l'Espagne.

(8) *Estudios Geológicos*, 14, no 37, 1958, p. 5-30.

(9) *Leidse Geol. Mededelingen*, 24, 1959, p. 661-663, *fig.* 16.

(10) *Voir* la coupe 2 dans le supplément 2 du travail de Nederlof (*loc. cit.*).

(11) *Estudios Geológicos*, 11, no 26, 1955, p. 160.

(12) *Bol. Inst. Geol. España*, 34, 1913, p. 38.

(13) *Estudios Geológicos*, 8, no 15, 1952, p. 7-19.

GÉOLOGIE. — *Sur quelques dépôts du Quaternaire du Ténéré (Niger).* Note de M. **Hugues Faure**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Formations dunaires, fluviatiles et lacustres, phases d'érosion et industries lithiques indiquent une succession de périodes humides et arides au cours du Quaternaire dans le désert du Ténéré.

Au cours des levers géologiques effectués pour le Service de Géologie et de Prospection minière, un certain nombre d'observations ont été relevées sur les formations récentes qui occupent la majeure partie du Ténéré et des régions situées au Nord du Tchad. Bien que les corrélations ne soient pas encore faites avec d'autres régions (1) il nous a semblé intéressant de signaler un certain nombre de faits et d'établir une chronologie relative des différentes formations et phénomènes observés.

Le Ténéré, pays parfaitement plat ou très faiblement ondulé, forme le pendant du Tanesrouft à l'opposé du massif central saharien. Légèrement incliné vers l'Est et le Sud, il est recouvert d'alluvions fluviatiles et de dépôts lacustres en grande partie masqués par un manteau peu épais de sable plat surtout développé vers le Sud en direction de l'erg du Ténéré. Cet erg s'étend du Sud du Tibesti au Sud de l'Aïr, sur près de 900 km, avec une largeur de 200 km et comporte des annexes isolées ou rattachées à la masse dunaire principale dont la plus importante vient entourer l'Aïr jusqu'au 20e parallèle. Plus au Sud un erg mort occupe l'ensemble du pays jusqu'au lac Tchad.

L'erg ancien constitue les vastes ondulations sableuses fixées du Sud dont la hauteur peut dépasser 100 m. La teinte du sable est jaune. On n'observe pas le soubassement de cet erg, mais il est sans doute constitué par les formations du Tchad ancien bien connues par sondages en Nigéria et dans la République du Tchad.

L'erg récent est la formation la plus récente au Nord du 16e parallèle où il est en cours de développement et d'extension en gagnant sur les espaces nus. La hauteur des dunes dépasse rarement 30 m. Le sable est très blanc et constitue des barkanes ou de longs cordons Est-Nord-Est-Ouest-Sud-Ouest, plus ou moins obliques et surimposés par rapport à la direction des dunes anciennes. A l'approche du massif de l'Aïr la direction des cordons diverge, devenant Est-Ouest dans le Nord et Nord-Sud dans le Sud.

Les alluvions fluviatiles, apparaissent sous forme de surfaces grises sous les dunes récentes. On peut en suivre l'extension depuis le débouché des principales vallées de l'Aïr. Les surfaces à fin gravier des environs de Greïn sont à rattacher à la même période humide où les oueds de l'Aïr et le Tafassasset (2) coulaient et étalaient leurs alluvions sur une immense surface dans le Ténéré. La seule coupe observable est celle du puits de

l'Arbre du Ténéré (altitude 500 m environ au-dessus du niveau de la mer) qui, sur le Crétacé aquifère, montre 29 m d'alluvions non consolidées, plus ou moins grossières, à stratifications entrecroisées et niveaux conglomératiques comportant des galets de grès crétacés. Dans les environs de l'Arbre du Ténéré on rencontre sur les surfaces fluviatiles des blocs de basalte vacuolaires provenant de l'Aïr et actuellement isolés par les dunes. A Alanlara on remarque que la partie amont des oueds à alluvions grises entaille une ancienne surface à reg de gros quartz. En de nombreux points des tubulures ferrugineuses verticales recoupent la partie supérieure des surfaces grises et semblent mouler d'anciennes racines. Il est possible que l'outillage paléolithique soit contemporain de la période humide indiquée par ces dépôts.

Les diatomites forment des surfaces pulvérulentes blanches localisées aux points bas du Ténéré. On les rencontre non seulement dans tous les fonds de cuvettes, mais aussi loin des oasis sur une surface extrêmement étendue qui commence 50 km à l'Ouest d'Achegour et s'étend jusqu'à Bilma. A Agadem les lambeaux de diatomite affectés de forts pendages de dépôt montent le long des falaises jusqu'à 40 m au-dessus du fond de la dépression. La position actuelle du fond des cuvettes sous l'ancien niveau lacustre s'explique par érosion et déflation, particulièrement aisées dans le matériel léger des diatomites. Dans le Ténéré oriental l'altitude des dépôt de diatomite se situe aux alentours de la cote 400. Le lac à diatomées devait être très étendu et pratiquement continu, parsemé d'îles correspondant aux reliefs actuels. C'était l'aboutissement des fleuves dont nous avons signalé les dépôts. Formations lacustres de l'Est et du Sud et dépôts fluviatiles de l'Ouest et du Nord sont donc sensiblement contemporains.

La cote des affleurements de diatomites diminue vers le lac Tchad actuel (cote 281 m), indiquant un léger enfoncement récent de la cuvette tchadienne. Près de l'Adrar Bous des diatomites situées vers la cote 700 témoignent peut-être de lacs isolés ou de la continuation très récente du mouvement de surrection des massifs cristallins de l'Aïr ([3]).

Les diatomites renferment de nombreux *Siluridés* fossiles. On y trouve aussi des *roseaux*, soit dans les limons gris de base, soit en empreintes dans des dalles calcaires lacustres qui les surmontent et qui contiennent également des *Gastéropodes* à test conservé. Des rognons silicifiés aplatis, de forme amiboïde, à la base des bancs de diatomites, donnent parfois des regs après disparition des diatomites.

Dans le Sud ces formations lacustres reposent sur l'erg ancien.

Le Néolithique est représenté dans le Ténéré par des restes d'une extraordinaire abondance : poteries, outillage lithique, témoignant d'une autre époque humide assez rapprochée où le Ténéré était cultivé et où les oueds coulaient encore. L'outillage néolithique repose sur les dunes anciennes et sur les surfaces fluviatiles, mais il est recouvert par les dunes récentes.

La chronologie de ces dépôts, qui peut être déduite des observations

signalées ci-dessus, est éclairée par une coupe relevée à Agadem. La falaise sénonienne et tertiaire ([4]) est entaillée de plus de 150 m par une érosion succédant à un faible mouvement de bascule. Cette érosion, qui a pu se faire en une ou deux étapes, témoigne d'une ou plusieurs périodes humides datant de la fin du Tertiaire ou du début du Quaternaire. Les matériaux déblayés ont contribué à la sédimentation des formations du Tchad ancien. La coupe relevée dans les formations adossées à la falaise crétacée montre la succession suivante, de bas en haut :

a. Dune ancienne I, sable orangé et éboulis anciens (10 m). *Période sèche*, correspondant à l'erg ancien.

b. Lacustre à diatomite à roseaux (3,50 m). *Période humide.*

c. Dune ancienne II, sable à larges stratifications obliques (4 à 10 m) difficile à distinguer de *a* lorsque les diatomites manquent. *Période sèche.*

d. Reg ancien, isolé des apports actuels de la falaise par une entaille d'un oued de 20 m de profondeur, suivie de dépôts d'alluvions. *Période humide.*

e. Dune récente barrant partiellement l'oued. *Période sèche* actuelle.

On peut penser que le Néolithique correspond à la fin de la période humide (*e*); mais il faut être très prudent dans les raccords chronologiques basés sur les variations climatiques : l'époque actuelle nous montre la formation de dunes dans le Nord alors que les dunes anciennes sont ravinées par les pluies dans le Sud. La notion de « période humide » et de « période sèche » n'est peut-être valable qu'entre certaines limites correspondant à des zones climatiques étagées du Nord au Sud. C'est la dilatation ou le balancement ([5]) de ces zones qui semble responsable de la nature des dépôts au cours du Quaternaire.

Ajoutons que dans la zone désertique actuelle la teinte du sable est blanche. Seules les dunes anciennes prennent une teinte plus rousse due à une pellicule d'oxyde de fer déposée autour des grains de quartz au cours de périodes humides postérieures. Ceci confirme un fait déjà établi ailleurs : la couleur rouge d'un sédiment ne caractérise pas un climat désertique à l'époque de son dépôt.

([1]) H. ALIMEN, J. CHAVAILLON et J. MARGAT, *Contribution à la chronologie préhistorique, africaine*, Note présentée au *Congrès Préhistorique de France*, Monaco, août 1959.

([2]) C. KILIAN et J. PETIT-LAGRANGE, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1299; L. FEYLER *ibid.*, 200, 1935, p. 721.

([3]) H. FAURE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 2, 1959, p. 143.

([4]) H. FAURE, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 13, 1954, p. 309.

([5]) L. BALOUT, *Travaux de l'Institut de Recherches Sahariennes*, 8, 1952, p. 9.

GRAVIMÉTRIE. — *Explication d'une propriété de la courbe hypsographique.* Note (*) de M. **Jean Lagrula**, présentée par M. Pierre Tardi.

La répartition statistique actuelle entre océans et continents correspond à une équation d'équilibre imposée par l'isostasie aux échanges entre les glaces continentales et l'eau des océans. L'équilibre est stable au cours des fusions, instable au cours des glaciations.

La répartition statistique des surfaces en fonction de l'altitude (positive pour les continents, négative pour les fonds océaniques) est représentée par la courbe hypsographique, dont j'ai signalé dans une Note antérieure [1] la propriété suivante : sa forme est telle que le niveau dit eustatique des océans soit indépendant du volume des glaces continentales lors de processus assez longs pour inclure les réajustements isostatiques. Cette propriété ne serait pas vérifiée si l'ensemble des océans était moins étendu et plus profond ou inversement, à volume égal. Nous allons préciser l'énoncé précédent et donner une explication fondée sur l'isostasie; cette dernière aura ainsi à son actif le fait d'imposer une condition respectée par la répartition réelle entre océans et continents.

Nous nous placerons dans le cadre du schéma d'Airy : l'écorce terrestre, de densité d, portant des masses soit océaniques, de densité $1+\varepsilon$, soit glaciaires, de densité $1-\eta$, repose sur un substratum de densité δ. Soient E_x l'épaisseur de l'écorce pour un élément continental de surface Δs, d'altitude x, portant une épaisseur glaciaire e et E_y l'épaisseur de l'écorce sous un élément océanique de profondeur y. L'équation d'équilibre

$$(1) \qquad e(1-\eta)+E_x d = y(1+\varepsilon)+E_y d+(E_x-E_y-x-y)\delta$$

donne par différentiation, avec la notation $d'=\delta-(1+\varepsilon)$:

$$(2) \qquad (1-\eta)\,\Delta e+\delta\Delta x+d'\,\Delta y = 0.$$

Cette relation représente les échanges d'eau entre les glaces continentales et les océans. Les épaisseurs E_x et E_y sont considérées comme constantes pendant les durées géologiquement insignifiantes que nous aurons à considérer; il en est de même pour la masse totale d'eau; d'où la deuxième relation différentielle

$$(3) \qquad (1-\eta)\,\Delta V+b(1+\varepsilon)\,\Delta y = 0 \qquad (b \text{ est la surface totale des océans}).$$

ΔV est la somme des variations $\Delta e\,\Delta s$, étendue à la surface totale a des continents, qu'on peut décomposer en deux zones a_1 et a_2 : a_1 comprend l'ensemble des éléments Δs pour lesquels Δe n'est pas nul; Δx y varie, d'un élément à un autre, en fonction de Δe. Au contraire, pour la zone a_1, e et Δe sont nuls; l'amplitude verticale Δx_2 des transgressions ou régressions est constante et fournie par la relation

$$(4) \qquad \delta\,\Delta x_2+d'\,\Delta y = 0,$$

x_2 étant l'altitude moyenne du domaine a_2 ; c'est à cette zone qu'on devrait restreindre la notion de niveau eustatique des océans.

Soient Δe_1 et Δx_1 les valeurs moyennes de Δe et Δx dans le domaine a_1 ; on a

$$\Delta V = a_1 \Delta e_1.$$

Prenons le cas d'une fusion (Δe_1 négatif). On voit alors facilement que Δx_1 est positif (régression) et Δx_2 négatif (transgression). Considérons $a_1 \Delta x_1 + a_2 \Delta x_2$, variation du niveau eustatique mondial ou, appellation moins ambiguë, de l'altitude moyenne de l'ensemble des zones continentales

$$a_1 \Delta x_1 + a_2 \Delta x_2 = \frac{(1-\eta)\,\Delta V}{\delta}\left[\frac{(a_1+a_2)\,d'}{b(1+\varepsilon)} - 1\right].$$

Avec les valeurs numériques classiques $1+\varepsilon = 1{,}03$, $\delta = 3{,}27$, donc $d' = 2{,}24$, le crochet s'annule pour $b/(a_1 + a_2) = 2{,}17$. La valeur numérique de b (fusion terminée) est sensiblement : $b = 0{,}71$ [2]. Mais, si cette valeur convient à la relation (3), par contre il n'est pas légitime d'écrire simplement $a_1 + a_2 = 1 - b$. En effet certaines bordures continentales comportent une marge immergée dont les mouvements verticaux doivent accompagner ceux des continents (régionalité de l'isostasie) et non ceux des fonds océaniques; en mettant la séparation en moyenne à l'isobathe 200 m, on annulerait exactement $a_1 \Delta x_1 + a_2 \Delta x_2$; mais, la valeur de δ étant mal connue, nous devons nous borner à constater l'absence de désaccord significatif entre la valeur réelle de $a_1 + a_2$ et celle quiannule $a_1 \Delta x_1 + a_2 \Delta x_2$. D'ailleurs l'effet du réajustement résiduel [3] sera négligeable [4].

Si $(a_1 + a_2)/b$ était, au cours d'une fusion, supérieur à $(1 + \varepsilon)/d'$, $a_1 \Delta x_1 + a_2 \Delta x_2$ serait négatif comme ΔV. Mais, à une telle diminution de l'altitude moyenne de l'ensemble des continents correspondrait, à cause de la forme de la courbe hypsographique, une rapide diminution de $a_1 + a_2$. De même une valeur trop faible aurait pour conséquence une augmentation. Comme le raisonnement ne s'applique évidemment pas aux glaciations, nous conclurons : la répartition statistique actuelle entre océans et continents correspond à une équation d'équilibre imposée par l'isostasie aux échanges entre les glaces continentales et l'eau des océans. L'équilibre est stable au cours des fusions, instable au cours des glaciations.

L'instabilité au cours des glaciations est susceptible dans certains cas d'accuser le contraste entre les deux domaines, contrairement à l'action de l'ensemble érosion-sédimentation; de très importantes glaciations pourraient même être à l'origine de ce contraste [5].

(*) Séance du 9 décembre 1959.

(1) J. Lagrula, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1413.

(2) A. Wegener, *La genèse des continents et des océans*, Nizet et Bastard, 1937, p. 34.

(3) E. Niskanen, *On the upheaval of land in Fennoscandia*, Publications of the Isostatic Institute, Helsinki, 1939.

(4) J. Lagrula, *Congrès international de Géologie*, Section IX, fasc. IX, Alger, 1952.

(5) J. Lagrula, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1817.

HYDROGÉOLOGIE. — *Deux cycles des eaux souterraines.*
Note de M. **Nicolas Oulianoff**, présentée par M. Paul Fallot.

L'expression « cycle des eaux souterraines » est classique. Elle désigne la circulation des eaux météoriques pénétrant dans la croûte terrestre et revenant, de nouveau, en grande partie, à l'atmosphère.

Quoique les particularités de ce cycle des eaux souterraines soient déjà bien connues, des recherches détaillées apportent toujours de nouvelles découvertes.

Abstraction faite de cas spéciaux locaux, on peut estimer qu'en général il faut compter une ou quelques années pour que le cycle en question se ferme.

Mais à côté de ce cycle, dont les manifestations, très évidentes, prennent parfois des proportions gigantesques, existe un autre cycle d'eaux beaucoup moins connu, mais d'une importance primordiale pour l'évolution des masses rocheuses formant la croûte terrestre. Si le premier cycle commence *dans l'atmosphère,* le second commence dans les *eaux océaniques.* Les particules de divers diamètres qui se déposent sur le fond marin et y forment des couches de sédiments, entraînent avec elles une quantité considérable d'eau qui reste emprisonnée, « fossilisée » dans les couches sédimentaires ([1]).

Ces eaux demeurent passives plus ou moins longtemps (« fossilisation ») voire durant plusieurs périodes géologiques, si le bassin d'accumulation des sédiments reste en dehors des compartiments de la croûte terrestre affectés par des mouvements tectoniques.

Toutefois, un facteur permanent et de nature physique agit sans arrêt sur toute la croûte terrestre, y compris, bien entendu, les couches sédimentaires : celui de la vibration perpétuelle sur laquelle j'ai déjà attiré l'attention ([2]). Les caractéristiques de la vibration (fréquence, amplitude, direction) varient avec le temps, car *les causes de cette dernière sont multiples* et ne participent pas toutes simultanément au concert général. Il en résulte des modifications considérables des effets produits par ces vibrations. Ils furent examinés antérieurement ([3]). Mais l'effet commun à toutes les espèces de vibration est le tassement du matériel sédimenté, qui s'exprime par la diminution de son volume et par son durcissement, l'augmentation de sa compacité. C'est déjà le début de la diagénèse. A la faveur du tassement des sédiments, l'eau est partiellement chassée. Elle cherche à s'échapper vers le haut (poids spécifique) mais se trouve rapidement arrêtée par des niveaux imperméables argileux ([4]) : la « fossilisation » de cette eau est alors réalisée.

Tout change dès qu'un mouvement tectonique exerce sa pression sur les couches sédimentaires en question. La croûte terrestre s'adapte à cette

pression par l'apparition de failles et de plis. Ces derniers, malgré l'impression de grande plasticité qu'ils donnent, ne se réalisent, en fait, que par la naissance dans leur masse de multiples cassures. Ainsi, le mouvement tectonique détruit-il, dans les couches rocheuses, la stabilité des pressions. Il est tout naturel, alors, que l'écoulement des eaux s'effectue partant des magasins dans la direction des failles sous l'effet de la pression de paquets rocheux encore non fendillés, mais qui commencent à se tasser. A partir de ce moment se déclenche le mouvement ascendant des eaux fossiles. Mais ici, il y a lieu de tenir compte d'un autre facteur de première importance. J'entends l'équilibre du système liquide-vapeur soumis à une forte pression et à une température élevée. Tant que l' « eau fossile » se trouve en vase clos, l'équilibre se maintient. Mais la fissuration le rompt, notamment par la diminution de la pression en provoquant la poussée des vapeurs d'eau vers les parties supérieures de la croûte terrestre. Dans les zones plus froides qu'elles atteignent ainsi commence leur condensation et apparaissent des filets (ou des nappes) d'eau *douce*. Par contre, dans l'eau résiduelle la concentration des sels dissous augmentera.

Ce processus inévitable explique le fait « depuis longtemps constaté, d'une augmentation de la condensation des eaux de gisements (du pétrole) avec les profondeurs » ([6]).

La concentration accrue des eaux peut dépasser successivement les limites de saturation des sels dissous, d'où leur précipitation.

Il est permis de prévoir que la précipitation des sels sera *fractionnée* dans certains cas. Une explication semblable a été avancée par Ricour, Bourcart et Lévèque ([2]) relativement à la formation des niveaux salifères du Trias.

Le processus que j'ai décrit théoriquement ci-dessus expliquerait de nombreux cas de formation de filons métallifères. En effet, il ne faut pas oublier que les sédiments peuvent être grano-classés à la suite de vibrations perpétuelles qui affectent la croûte terrestre ([3]). Les eaux fossiles, dans des conditions de pression et de température élevées (ce qui augmente considérablement leur pouvoir dissolvant), entrent en contact avec les couches de compositions minéralogiques sélectionnées grâce à la vibration. Les eaux de mer qui imbibent les sédiments dissolvent une partie de ces minéraux et en devenant des eaux fossilisées se différencient d'une couche à l'autre et n'ont plus la composition moyenne de l'eau de mer. Quand les eaux de diverses couches sont mises en mouvement, elles entraînent et — plus haut — précipitent, dans les fissures béantes, le matériel de remplissage susceptible, partiellement, de former des gîtes métallifères.

Les eaux venant de la profondeur, déjà dessalées partiellement, seront encore diluées, dans les zones voisines de la surface, par les eaux météoriques et perdront ainsi totalement leur caractère spécifique initial. Il faut que se réalisent certaines conditions favorables (jeu de failles béantes) pour que les eaux des grandes profondeurs puissent atteindre la surface

de la terre sans être trop contaminées par les eaux météoriques. Mais, en général, le mouvement des eaux montantes s'effectue avec une faible vitesse par une infinité de canaux capillaires.

Cette dernière condition favorise grandement l'amorce et la réalisation des réactions entre les ions véhiculés par l'eau et ceux qui entrent dans la composition de l'ambiance rocheuse traversée par les eaux remises en mouvement.

C'est déjà le domaine du métamorphisme régiónal.

Les multiples sondages de recherche de pétrole permettent de se faire une idée, très approximative bien entendu, de l'immense volume d'eau emmagasiné dans les couches sédimentaires. W. Bruderer (1) parle même des « océans souterrains fossiles » et donne des exemples saisissants quant aux volumes d'eau sortis des sondages effectués sur divers champs pétrolifères.

Tenant compte de cette masse gigantesque d'eau incluse, *par la voie de la sédimentation*, dans la croûte terrestre, on saisit l'échelle des phénomènes évoqués plus haut et qui résultent de la remise en mouvement des « eaux fossiles », qui suivent ainsi, avec lenteur, leur chemin vers la fermeture du second grand cycle des eaux souterraines.

(1) W. Bruderer, *Bull. Ass. Franç. des Techniciens du Pétrole*, n° 120, 1956.
(2) J. Ricour, J. Bourcart et P. Lévêque, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1884.
(3) N. Oulianoff, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2404.
(4) N. Oulianoff, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2782.
(5) N. Oulianoff, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 313.
(6) H. Schœller, *Hydrogéologie*, Paris, 1955.

GLACIOLOGIE. — *Mécanique des glaciations et décalage des glaciations des hémisphères Nord et Sud.* Note de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. Charles Maurain.

On applique la mécanique des glaciations établie dans [1] pour le cas où les glaciations des hémisphères Nord et Sud sont considérées séparément. On trouve que : 1° un décalage φ entre les glaciations des hémisphères est inévitable et 2° les glaciations n'atteignent jamais l'état de compensation.

1. *Grandeurs caractéristiques pour la théorie générale des glaciations.* — Bien que les températures varient notablement au cours des glaciations, il n'est pas indiqué, comme nous l'avons démontré dans [1], de les choisir comme grandeurs caractéristiques. En effet : *a.* introduire une température moyenne du Globe (ou même des températures moyennes) n'est pas possible, parce que celle-ci caractériserait très peu l'état glaciaire : à une température moyenne au-dessus de zéro peut correspondre — et c'est justement ce qui se passe actuellement — l'existence de parties de l'écorce terrestre comportant des glaciers, et *b.* introduire les températures réelles serait peu commode, parce que ceci reviendrait à l'introduction d'une infinité de grandeurs caractéristiques. C'est pourquoi il convient de choisir comme grandeurs caractéristiques, les masses de la glace sur la surface du Globe (Q_l), ainsi que — étant donné que cette glace se transforme facilement — les masses d'eau dans d'autres formes. Ces formes (« phases », « états ») sont : Q_w, masse de l'eau de l'hydrosphère ; Q_p, masse de l'eau de l'atmosphère, et Q_m, masse de l'eau liée chimiquement et de l'eau cristalline dans les minéraux. Dans la première approximation, on ne considérera que trois de ces grandeurs : Q_l, Q_w, Q_p (cas B), dans les suivantes, toutes les quatre (cas C), *voir* aussi [1] et [2].

2. *Équations fondamentales.* — Les changements (dérivées par rapport au temps) des grandeurs caractéristiques sont déterminés par ces grandeurs mêmes ; c'est là le fait essentiel qu'on peut prendre pour base de toute théorie des glaciations : $Q'_l = f_l(Q_i)$, $Q'_w = f_w(Q_i)$, $Q'_p = f_p(Q_i)$ et $Q'_m = f_m(Q_i)$, où Q_i sont toutes les Q_l, Q_w, Q_p, Q_m. L'hypothèse que les changements sont lents et, par conséquent, les grandeurs Q'_l, Q'_w, Q'_p et Q'_m sont petites, nous amène, après quelques transformations élémentaires [*voir* [1] et [2]], à donner une forme linéaire aux équations fondamentales :

$$Q'_l = -aQ_l + (\delta b - B)Q_w + (c - \delta c)Q_p + DQ_m;$$
$$Q'_w = -bQ_w + (a - \delta a)Q_l + (\delta c - C)Q_p + (\delta d - D)Q_m;$$
$$Q'_p = -cQ_p + (\delta a - A)Q_l + (b - \delta b)Q_w + (d - \delta d)Q_m;$$
$$Q'_m = -dQ_m + AQ_l + BQ_w + CQ_p,$$

avec 16 coefficients formellement possibles, mais ramenés à 12, grâce à la condition de la conservation des masses : $Q_l + Q_w + Q_p + Q_m = \text{Cte}$. Il est aussi facile de voir que, pour des raisons géologiques et chimiques,

les constantes A, C, D et δd sont très petites, voire nulles. Les équations données correspondent au cas C; pour la première approximation (cas B) on posera encore $B = 0$ et l'on aura $Q'_l = -aQ_l + \delta b Q_w + (c - \delta c) Q_p$; $Q'_w = -b Q_w + (a - \delta a) Q_l + \delta c Q_w$; $Q'_p = -c Q_p + \delta a Q_l + (b - \delta b) Q_w$. Ici l'équation de conservation aura la forme $Q_l + Q_w + Q_p = \text{Cte}$. Pour ce cas (B) les constantes δa et δb sont aussi assez petites et l'on peut pratiquement poser $\delta a = \delta b = 0$. La solution pour ce cas est obtenue dans ([1]) : $Q = \gamma_c \exp(-\beta t) \cos \omega t + \gamma_s \exp(-\beta t) \sin \omega t + \text{Cte}$; ou sont

$$\beta = \text{« décrément »} = 0{,}5\,(a + b + c)$$
$$\omega = \text{« fréquence »} = 0{,}5\sqrt{2ab + 2ac + 2bc - 4b\,\delta c - a^2 - b^2 - c^2},$$

enfin γ_c et γ_s constantes d'intégration. Or, on ne doit pas penser que la solution simple donnée représente les solutions générales du problème des glaciations. Celles-ci sont à tirer des équations fondamentales qui sont non linéaires; ces solutions contiennent plusieurs périodes et peuvent servir à l'explication non seulement de la « courte » périodicité des glaciations (10 000-50 000 ans), mais aussi de la « longue » ($3 \cdot 10^8$-$5 \cdot 10^8$ ans).

3. *Grandeurs caractéristiques et équations fondamentales pour le cas où les glaciations des hémisphères Nord et Sud sont considérées séparément.* — Pour introduire la considération séparée des glaciations du Nord et du Sud, nous nous bornerons ici à la première approximation, c'est-à-dire au cas des quatre grandeurs caractéristiques proprement dites (Q_l, Q_w, Q_p, Q_m) on ne garde que trois : Q_l, Q_w, Q_p. Alors, au lieu de considérer une valeur commune pour les deux hémisphères Q_l, on introduira deux grandeurs : Q_s et Q_n (dont la somme $Q_s + Q_n = Q_l$) pour les masses de la glace dans l'hémisphère Nord (Q_n) et Sud (Q_s). Ainsi on reviendra à des grandeurs caractéristiques formellement au nombre de quatre (Q_s, Q_n, Q_w, Q_p), cependant ce ne sont pas maintenant des « phases » ou des « états » à proprement parler [*voir* ([1]) et ([2])], aucune liaison entre Q_s et Q_n et aucune influence directe entre elles n'étant possible. Les équations fondamentales s'écrivent $Q'_s = f_s(Q_s, Q_w, Q_p)$, $Q'_n = f_n(Q_n, Q_w, Q_p)$, $Q'_w = f_w(Q_s, Q_n, Q_w, Q_p)$, $Q'_p = f_p(Q_s, Q_n, Q_w, Q_p)$. Étant linéarisées, ces équations sont

$$Q'_s = -a_s Q_s + \delta b_s Q_w + (c_s - \delta c_s) Q_p; \qquad Q'_n = -a_n Q_n + \delta b_n Q_w + (c_n - \delta c_n) Q_p;$$
$$Q'_w = -b Q_w + (a_s - \delta a_s) Q_s + (a_n - \delta a_n) Q_n + (\delta c_n + \delta c_s) Q_p;$$
$$Q'_p = -(c_s + c_n) Q_p + \delta a_s Q_s + \delta a_n Q_n + (b - \delta b_s - \delta b_n) Q_w,$$

où l'équation de la conservation des masses : $Q_s + Q_n + Q_w + Q_p = \text{Cte}$ est déjà prise en considération, en vue de diminuer le nombre des constantes indépendantes. Ici de même raison que dans le paragraphe 2, on posera $\delta a_s = \delta a_n = \delta b_s = \delta b_n = 0$.

4. *Solutions des équations fondamentales pour le cas où les glaciations des hémisphères Nord et Sud sont considérées séparément.* — Pour simplifier, il est indiqué de soustraire des grandeurs caractéristiques leurs valeurs moyennes. Ces différences satisferont aux équations du paragraphe 3; seulement la condition de conservation sera $q_s + q_n + q_w + q_p = 0$. Il s'agit

alors de résoudre le système des trois équations $q'_s = - a_s q_s + (c_s - \delta c_s) q_p$; $q'_n = - a_n q_n + (c_n - \delta c_n) q_p$; $q'_p = - (c_n + c_s + b) q_p - b q_s - b q_n$, aux trois inconnues q_n, q_s, q_p la grandeur q_w étant éliminée à l'aide de l'équation de conservation et la remarque simplificatrice du paragraphe 3 ($\delta a_s = \delta a_n = \delta b_s = \delta b_n = 0$) étant appliquée. Soit q une des grandeurs q_n, q_s, q_p (ou q_w); l'équation pour q aura la forme

$$q''' + (a_s + a_n + c_s + c_n + b) q'' + [(a_s + a_n)(c_s + c_n + b) + a_n a_s + b(c_s - \delta c_s) + b(c_n - \delta c_n)] q + a_s a_n (c_s + c_n + b) + b a_n (c_s - \delta c_s) + b a_s (c_n + \delta c_n) = 0,$$

dont la solution est $q = \gamma_c \exp(-\beta_3 t) \cos \omega_3 t + \gamma_s \exp(-\beta_3 t) \sin \omega_3 t$. Ici γ_c et γ_s sont des constantes d'intégration,

$$\beta_3 = \text{« décrément »} = 0{,}33 \ldots (a_s + a_n + c_s + c_n + b), \qquad \omega_3 = \text{« fréquence »},$$

exprimées par les formules de Cardan. (Pour le cas non linéaire, on trouvera plusieurs ω en correspondance avec les périodicités « courte » et « longue ».) Supposant que q_p est obtenue à partir de l'équation donnée du troisième ordre on aura pour la détermination de q_n et q_s les conditions $(\beta_3 \pm i\omega_3 + a_s) q_s = (c_s - \delta c_s) q_p$ et $(\beta_3 \pm i\omega_3 + a_n) q_n = (c_n - \delta c_n) q_p$, d'où découle que le décalage entre q_n et q_s (et entre Q_n et Q_s) est

$$\varphi = \operatorname{arctg} \{ \omega_3 \, | a_n - a_s | : [\omega_3^2 + (a_n - \beta_3)(a_s - \beta_3)] \}.$$

5. *Quelques conséquences glaciologiques et géologiques.* — Ce qui nous intéresse ici le plus, c'est le comportement relatif de Q_n et Q_s. C'est pourquoi la formule de décalage est de la plus grande importance pour l'application à la Terre. Les constantes a_s et a_n — déterminant l'auto-destruction des glaciers des hémisphères Nord (a_n) et Sud (a_s), les pertes en glace entrée dans les océans et fondue aux latitudes tempérées —, sont essentiellement différentes ($a_n - a_s \neq 0$). Le dénominateur contient des grandeurs physiques et géologiques essentiellement finies. Ainsi l'argument de arc tg n'est jamais nul, et la fonction (arc tg) elle-même n'est égale ni à zéro, ni à π. Ceci prouve que les grands cas extrêmes ne sont jamais possibles. Ni l'état d'un isochronisme complet ($\varphi = 0$, coïncidence entre les maximums des glaciations Nord et Sud, ainsi qu'entre les minimums), ni l'état d'une compensation idéale ($\varphi = \pi$, coïncidence des maximums de la glaciation Nord avec les minimums de la glaciation Sud, et *vice versa*) ne peut avoir lieu en réalité. Ainsi ces deux hypothèses, si répandues, doivent être complètement rejetées. La réalité se trouve quelque part entre ces deux extrêmes; peut-être autour de $\pi/2$, qui est la valeur du décalage la plus probable, jusqu'au calcul exact des constances déterminantes. Naturellement ce décalage n'exclut pas la prise en considération d'une valeur globale (Q_t), mais cette dernière n'est qu'une simplification plutôt mathématique et n'a pas de sens proprement géologique.

(1) *J. scient. Météor.*, 1956, p. 69.
(2) *Ibid.*, 1960.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur les résultats des fouilles faites dans le Paléocène du mont de Berru (Marne) de 1957 à 1959.* Note de M. **Donald E. Russell**, présentée par M. Jean Piveteau.

La reprise des fouilles dans le Paléocène classique de Cernay-les-Reims, en même temps que l'ouverture d'un nouveau gisement à Berru, ont fourni — en partie grâce à la pratique du criblage fin — une faune de Vertébrés dont plusieurs représentent des espèces nouvelles, tandis que d'autres apportent un complément de connaissances sur des formes partiellement connues.

Venu en France j'ai pu entreprendre des recherches sur le côté ouest du mont de Berru dans le « conglomérat » de Cernay, lequel a attiré autrefois l'attention de V. Lemoine, Depéret, Schlosser et, plus récemment, de Teilhard de Chardin, et qui représente comme l'on sait le seul gisement stratifié de Mammifères paléocènes en Europe.

Plus d'un millier de dents de petits Mammifères ont été trouvées dans ce site au cours de l'été 1957, dont quelques-unes représentent des espèces nouvelles, appartenant soit aux Condylarthres, soit à différentes familles d'Insectivores. Pour obtenir de bons résultats il est nécessaire, étant donné le caractère de cette partie ouest de la couche, de pratiquer un tamisage de la gangue, méthode peu utilisée jadis : les dents sont de petite taille, souvent isolées, et très difficiles à voir. Ceci explique, en outre, le nombre d'animaux restés jusqu'alors inconnus.

Vers la fin de l'été 1957 deux membres de la Société des Sciences naturelles de Reims, Mme Lasseron et M. P. Louis, m'ont fait connaître une carrière située près de Berru, sur le côté est du mont du même nom. Le même niveau de la couche de « conglomérat » s'y trouve aussi, mais avec un aspect assez différent. On sait que le « conglomérat » représente le dépôt d'estuaire d'un fleuve débouchant dans la mer paléocène qui occupait alors le bassin de Paris. Le dépôt affleurant à la carrière de Berru correspond à celui de Cernay, mais représente le lit du fleuve plus en amont. On y trouve des ossements à la fois plus grands et moins abîmés, parce qu'ayant subi un moins long transport.

C'est à Berru que j'ai passé l'été 1958, qui fut très fructueux. Les principales découvertes sont : un squelette presque entier — le premier connu — du Créodonte *Arctocyon*; la plupart des éléments du squelette d'un Lémurien — également rare — *Plesiadapis*, en particulier le crâne, en très bel état, unique au monde; une mandibule d'un nouveau genre de Primate très petit, les dents y ont 1 mm de longueur; la première dentition supérieure de *Chiromyoides*, autre Primate peu connu. Quelques matériaux sont aussi venus s'ajouter à ceux trouvés en 1957 et identifiés comme appartenant à des espèces nouvelles.

En dehors des Mammifères, les restes de Reptiles étaient très abondants, surtout ceux d'un Éosuchien aquatique *Simœdosaurus*, dont le crâne, assez complet, fut le premier trouvé en France. Peu nombreux, comme toujours, étaient les os des lézards et des serpents.

L'oiseau géant, *Gastornis*, est représenté par plusieurs os, notamment un fémur d'une longueur de 50 cm. Les plaques de Tortues, la plupart fragmentaires, et les restes de Poissons (surtout *Amia*) étaient très communs.

Il n'y avait presque pas de dents de Requins à Berru, tandis qu'elles étaient abondantes à Cernay. La même opposition entre les deux gisements se retrouve au sujet des coquilles qui, formant à Cernay une grande part du « conglomérat », étaient, à Berru, localisées dans de petites poches, dont il ne reste rien maintenant. Tout ceci prouve encore le fait qu'à Berru, le gisement est d'origine exclusivement fluviatile.

Pour trouver les plus petits ossements, j'ai eu recours à une méthode rarement utilisée, à savoir le tamisage sous l'eau. Ce lavage de la gangue s'est révélé productif, mais exige un temps considérable.

Encouragé par ces résultats, j'ai passé encore l'été 1959 à la carrière de Berru. Malheureusement, un bulldozer opérant pour le compte du propriétaire de la carrière était en train d'enlever la couche fossilifère pour atteindre le niveau du sable blanc (dit de Rilly) situé en dessous. Ainsi je n'ai pu me permettre de tamiser ou de laver la gangue.

Parmi les trouvailles les plus intéressantes de cette saison figure un crâne du Condylarthre *Pleuraspidotherium*; un crâne d'*Arctocyon* en très bon état; la deuxième mandibule connue de *Chiromyoides*, et surtout un crâne appartenant probablement à *Arctocyonides*, genre aux affinités encore incertaines, puisque connu jusque-là seulement par des mandibules incomplètes.

En outre, fut découvert un crâne de Crocodile en bon état de conservation, le premier à provenir du Paléocène d'Europe. Les *Simœdosaurus* furent encore les fossiles les plus communs en dehors des Poissons. Ils représentent les restes d'au moins une dizaine d'individus qu'on peut grouper en deux espèces.

L'ensemble des fouilles effectuées jusqu'ici a donc permis, d'une part, de découvrir des pièces nouvelles et notamment des crânes, d'une très grande importance anatomique et paléontologique; d'autre part, en augmentant le nombre des éléments déjà connus, d'entreprendre, suivant les méthodes de la paléontologie moderne, l'étude des populations.

En 1959, j'ai pu ouvrir, au bulldozer, la petite butte située près de Cernay-les-Reims et appartenant au Muséum National d'Histoire de Paris. Dans le « conglomérat » ainsi exposé, je compte faire mes dernières fouilles l'été prochain. Si c'est possible et, en même temps rentable, la méthode de tamisage sous l'eau sera utilisée.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de l'amidon et des composés soudanophiles dans les pseudophylles de* Pinus Caribæa *Mor. et de* Pinus Pinaster *Sol.* — Note de MM. **Roger David**, **Guy Lapraz**, Mme **Colette Bernard** et M. **Régis Demounem**, présentée par M. Raoul Combes.

Dans les pseudophylles de *Pinus caribaea* l'amidon apparaît plus tôt au printemps et disparaît plus précocement à la fin de l'été que dans celles de *Pinus Pinaster*. Les lipides s'accumulent pendant l'automne dans les feuilles des deux espèces, mais celles de la première en contiennent toujours une plus grande quantité alors qu'elles renferment toujours moins d'amidon.

A la suite de nos précédentes recherches relatives à l'oléorésinogenèse dans les pseudophylles de *Pinus Pinaster* (1), nous avons étudié à l'aide des techniques histochimiques une espèce plus sensible au froid : *Pinus caribæa.* Des prélèvements effectués sur des pins de même âge (10 ans) nous ont permis de comparer le comportement de ces deux espèces.

Comme chez *Pinus Pinaster*, l'amidon apparaît dans les feuilles de première année dès qu'elles atteignent 1 cm de longueur. On l'observe d'abord dans les rayons médullaires, le tissu de transfusion puis, ultérieurement, dans l'endoderme, les cellules stomatiques, la partie interne du parenchyme chlorophyllien et enfin la partie externe de ce même tissu. Cependant, chez *Pinus caribæa*, ce phénomène est sensiblement plus précoce que chez *Pinus Pinaster.* Ainsi en 1959, l'apparition des premiers grains a eu lieu le 14 avril chez *Pinus caribæa* et le 18 avril chez *Pinus Pinaster.* Dès la fin du mois d'août, on observe une régression de l'amidon. Ce dernier disparaît progressivement dans les tissus suivant un sens inverse de celui de son apparition. Cette disparition se produit plus tôt chez *Pinus caribæa* dont les feuilles sont presque toujours dépourvues d'amidon pendant l'hiver tandis qu'il persiste sous forme de petites granulations dans le tissu de transfusion et les rayons médullaires du Pin maritime.

Chez les feuilles de 2e et de 3e année le phénomène est semblable, mais il débute plus tôt (28 janvier 1959 pour *Pinus caribæa*, 1er février 1959 pour *Pinus Pinaster*). Toutefois ces feuilles sont plus riches en amidon que celles de première année et au moment de la formation des nouveaux rameaux on note chez les deux espèces une diminution nette mais fugace de cette substance.

Les grains d'amidon sont sphériques et petits dans le parenchyme chlorophyllien, ovoïdes et volumineux dans l'endoderme et le tissu de transfusion. Au moment où ils atteignent leur taille maximum (juin, juillet) leur diamètre moyen est chez les feuilles de 2e et 3e année, respectivement, pour la zone externe du parenchyme chlorophyllien, la zone interne de

ce parenchyme, le centre de la feuille (endoderme et tissu de transfusion) : 2, 5 et 10 μ chez *Pinus caribæa* et 2, 6 et 12 μ chez *Pinus Pinaster*.

La chute des feuilles se produit la 4ᵉ année pendant les mois de juin et juillet chez *Pinus caribæa* et seulement de juillet à octobre chez le Pin maritime. Après un enrichissement moins important que celui des années précédentes la quantité d'amidon diminue progressivement puis cette substance disparaît avant la chute des pseudophylles.

En ce qui concerne les inclusions soudanophiles [2] elles apparaissent dans les feuilles de première année en même temps que l'amidon. Elles se présentent d'abord sous forme de gouttelettes extrêmement fines dispersées d'une façon homogène dans le cytoplasme des cellules chlorophylliennes. Ce cytoplasme apparaît ainsi teinté d'une manière uniforme par le rouge soudan. Lorsque les pseudophylles ont atteint 5 à 6 cm de longueur, des gouttelettes plus grosses (1 μ) se forment dans ces mêmes cellules ainsi que dans celles de l'endoderme et du tissu de transfusion; leur taille et leur nombre s'accroissent pendant le reste de l'année, d'abord lentement jusqu'en juillet (3 μ) et plus rapidement par la suite; elles atteignent en décembre 6 μ chez *Pinus caribæa* et 9 μ chez *Pinus Pinaster*. Ces gouttes prennent naissance plus tôt chez *Pinus caribæa* et les cellules deviennent en outre plus riches en lipides chez cette espèce que chez le Pin maritime.

Pendant les deux années suivantes, au printemps, au moment de la genèse des nouveaux rameaux, la taille des inclusions lipidiques diminue très sensiblement. Elle augmente ensuite de nouveau pendant le reste de l'année. Cette diminution de la taille des inclusions est plus importante chez les feuilles de 2ᵉ année plus proche du jeune rameau en voie de formation.

La 4ᵉ année, chez les deux espèces, l'appauvrissement printanier en lipides ne se produit plus et malgré une diminution progressive de la taille et du nombre des diverses inclusions soudanophiles, les feuilles en contiennent encore une quantité appréciable au moment de leur chute.

Parmi les facteurs climatiques auxquels la feuille se trouve soumise dans la nature la température paraît jouer un rôle essentiel. En effet, nous avons constaté expérimentalement que le froid (+ 5° C) provoque chez les rameaux feuillés un appauvrissement en amidon et un enrichissement en lipides. Le premier de ces phénomènes est nettement plus rapide chez *Pinus caribæa* que chez le Pin maritime.

En résumé, *Pinus caribæa* et *Pinus Pinaster* se comportent de la même manière en ce qui concerne l'évolution de l'amidon et des lipides au cours de la vie des pseudophylles. Il convient de souligner particulièrement l'existence de deux phénomènes. D'une part, on remarque un appauvrissement fugace mais très sensible des feuilles en glucides et lipides au printemps au moment de la formation des nouveaux organes. D'autre

part, tandis que la partie centrale des pseudophylles (tissu de transfusion et endoderme) est plus riche en amidon que la partie périphérique (tissu chlorophyllien) c'est l'inverse qu'on observe en ce qui concerne les inclusions lipidiques.

Cependant la date de l'apparition et de la disparition de ces substances varie suivant l'espèce. Cette différence paraît provenir d'une plus grande sensibilité de *Pinus caribæa* aux facteurs climatiques.

(1) R. David, C. Bernard, M. Duquerois, P. Guédon et J. Angeli, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 715.

(2) D'après leur solubilité dans divers solvants, nous avons vu précédemment que les gouttelettes les plus fines seraient des acides gras ou des terpènes; les autres étant fort probablement des esters d'acide gras comme semble bien le confirmer le fait que ces gouttelettes sont fragmentées sous l'action d'une solution de carbonate de sodium ou de soude. Les coupes prennent alors un aspect analogue à celui qu'elles ont au printemps lors de la formation des nouveaux rameaux. L'analyse chimique a montré que les acides résiniques n'existent dans la feuille qu'à l'état libre. Ils sont localisés dans la lumière des canaux sécréteurs (coloration vert émeraude par l'acétate de cuivre).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations de la teneur en tanin des cellules prothalliennes en fonction de leur activité physiologique.* Note de M[me] **Suzanne Laurent**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au moment de la formation d'un jeune sporophyte et lors de la reprise de la croissance à la suite d'un repiquage, la teneur en tanin des prothalles subit une diminution faisant penser que le tanin peut être repris par le métabolisme.

Considéré longtemps comme un produit d'excrétion, forme d'élimination des substances phénoliques toxiques pour la plante, le tanin apparaît de plus en plus aux chercheurs comme une substance utilisable. Il aurait, pour certains, un rôle plastique; pour d'autres, une fonction respiratoire, ou anti-oxydante, ou même antibiotique.

Chez les prothalles de Filicinées, le tanin est présent dans toutes les cellules, mais sa teneur est particulièrement élevée dans les régions d'active multiplication.

Pour tenter de prouver que le tanin est une substance métabolisable, plusieurs voies pouvaient être choisies :

1° Étudier les variations de teneur en tanin chez les prothalles maintenus en inanition. Mes recherches dans ce sens ont montré que le tanin paraît être utilisé, assurant la survie et même une faible croissance [1].

2° Suivre ces mêmes variations lors d'une intense prolifération entraînant l'utilisation rapide des métabolites. Ceci fait l'objet de la présente Note.

Les variations de teneur en tanin ont été étudiées dans deux cas :

a. à la suite d'un repiquage;

b. lors de la formation d'un jeune sporophyte.

a. Variations de la teneur en tanin a la suite d'un repiquage. — Des cultures prothalliennes fraîchement repiquées éprouvent, pendant quelques jours, une certaine difficulté d'adaptation qui se traduit par une absence de croissance et, parfois même, par la mort de l'explantat.

Avant qu'un nouvel équilibre physiologique ne s'établisse, les prothalles doivent vraisemblablement faire appel à leurs réserves, afin de surmonter cette difficulté et de se remettre à croître.

Si le tanin joue le rôle de substance métabolisable, on peut s'attendre à un fléchissement de sa concentration.

C'est ce que j'ai tenté de vérifier en effectuant à intervalles rapprochés des dosages du tanin sur des prothalles fraîchement repiqués.

Dans ce but, des prothalles parfaitement sains et intacts, sans trace de vieillissement, ont été transférés dans des séries de douze tubes et placés dans des conditions identiques (25°, lumière d'été, exposition Nord). Des dosages ont été effectués immédiatement avant le repiquage, puis au bout de 6, 16, 30 et 60 jours. Les résultats obtenus sont exposés dans

le tableau I. La quantité de tanin y est exprimée en centimètres cubes de permanganate nécessaires à son oxydation.

TABLEAU I.

Nombre de jours après le repiquage...	0.	6.	16.	30.	60.
Poids sec (g)...............	–	0,1022	0,1348	0,1686	0,3444
Tanin par gramme sec.......	181	129	158	154	157

Il y a bien une chute assez rapide suivie de remontée et de stabilisation de la teneur en tanin. Le taux initial plus élevé exprime l'accumulation de tanin dans des cultures adultes dont la croissance est devenue plus lente.

Une seconde expérience a été réalisée en resserrant, dans les premiers jours, les intervalles entre les dosages (tableau II).

TABLEAU II.

Nombre de jours après le repiquage...	0.	6.	10.	15.	40.
Poids sec (g)...............	–	0,0219	0,0283	0,0385	0,0975
Tanin par gramme sec.......	163	142	166	160	160

Dans une troisième expérience, les conditions expérimentales ont été légèrement modifiées : les prothalles transplantés, provenant de cultures développées à 25° comme précédemment, mais avec un éclairage artificiel quotidien de 12 h, ont été maintenus dans ces mêmes conditions pendant toute la durée de l'expérimentation. La croissance, dans ce cas, est beaucoup plus lente. Les résultats exprimés dans le tableau III montrent que la chute du tanin a lieu bien plus tardivement, entre le sixième et le quinzième jour. Pendant les six premiers jours, où il n'y a pas de croissance, il n'y a pas utilisation de tanin.

TABLEAU III.

Nombre de jours après le repiquage...	0.	6.	15.	25.	40.	60.
Poids sec (g)........	0,0097	0,0105	0,0224	0,0371	0,0766	0,1714
Tanin par gramme sec.	151	147	114	118	125	138

Il semble donc bien que la reprise de la croissance s'accompagne toujours, chez les prothalles, d'une diminution de la teneur en tanin, qui pourrait être interprétée comme le résultat de l'utilisation intensifiée d'une substance jouant le rôle de réserve nutritive.

b. VARIATIONS DE LA TENEUR EN TANIN PENDANT LA FORMATION D'UN JEUNE SPOROPHYTE. — *α*. *Observation microscopique*. — En colorant au bichromate de potassium ou à l'acide osmique un prothalle portant un jeune sporophyte encore dépourvu d'appareil radiculaire, et par conséquent parasite, j'ai constaté plusieurs fois que les cellules entourant directement le point d'implantation du sporophyte ne renferment qu'un léger précipité tannique, celui-ci devenant abondant à mesure qu'on s'écarte du sporophyte.

β. *Expériences quantitatives.* — Dans des colonies prothalliennes d'âge moyen (trois mois environ), assez homogènes, non nécrosées et portant quelques jeunes sporophytes non encore pourvus de racines, les prothalles fertiles ont été soigneusement séparés de ceux qui ne portaient aucun sporophyte. Les premiers ont été minutieusement débarrassés de leurs sporophytes. Puis les deux séries de prothalles ont été traitées séparément, leur tanin extrait et dosé. Trois expériences similaires ont été effectuées successivement. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

	Poids frais (g).	Poids sec (g).	$\frac{\text{Tanin}}{\text{Poids frais}} \times 100$ (ml).	$\frac{\text{Tanin}}{\text{Poids sec}}$ (ml).
		Expérience I.		
Prothalles stériles...........	0,789	0,0599	825	97
Prothalles fertiles...........	0,894	0,0787	728	82
		Expérience II.		
Prothalles stériles...........	0,9917	0,0693	1134	162
Prothalles fertiles...........	1,3740	0,1341	1004	103
		Expérience III.		
Prothalles stériles...........	0,512	0,0331	1560	241
Prothalles fertiles...........	0,552	0,0422	1317	172

Dans les trois cas, le taux de tanin des prothalles stériles est supérieur à celui des prothalles fertiles, qu'on considère le tanin pour 100 g de tissu frais ou pour 1 g de substance sèche. Le rapport de la teneur en tanin par gramme sec des prothalles fertiles à celle des prothalles stériles est respectivement de 0,84, 0,63, 0,71 pour les trois expériences. Les prothalles ayant été prélevés dans les mêmes tubes et choisis aussi semblables que possible, la chute de teneur en tanin, dans ce cas encore, pourrait être envisagée comme due à l'utilisation de celui-ci lors de l'édification du sporophyte.

Ces deux séries d'expériences, venant à l'appui de recherches antérieures sur la nutrition des prothalles en inanition, permettent de penser que le tanin se comporte très probablement comme une substance de réserve pour les cellules prothalliennes.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 443.

(Laboratoire de Biologie végétale V, P. C. B., Paris.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations des acides citrique, malique, succinique et fumarique dans le tubercule de Pomme de terre sous l'influence du traitement à la « rindite »*. Note de M. **Eugène Jolivet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans le tubercule en dormance, traité à la rindite, on constate une diminution de l'acide citrique et une augmentation de l'acide malique; mais, surtout une accumulation d'acide succinique pouvant représenter jusqu'à 16% des acides organiques totaux (acides et sels). La variation de l'acide fumarique, dont la concentration est très peu élevée, est de faible amplitude.

Trois lots de tubercules de pommes de terre (variété Bintje) sont soumis à un traitement à la rindite pendant 48 h à 25° (la « rindite » est un mélange composé de 9 parties de chlorhydrine d'éthylène, 3 parties de dichloréthylène et 1 partie de tétrachlorure de carbone) [F. E. Denny (1).]

1° Lot récolté le 21 octobre 1958, traité le 22 octobre 1958, et, après 9 jours de conservation à l'obscurité et à la température de 12°, fixé dans l'alcool bouillant.

2° Lot récolté le 15 septembre 1959, traité le 7 octobre 1959, et, après 12 jours de conservation à l'obscurité et à la température de 12°, fixé dans l'alcool bouillant.

3° Lot récolté le 20 octobre 1959, traité le 31 octobre 1959, et, après 18 jours de conservation à l'obscurité et à la température de 22°, fixé dans l'alcool bouillant. Ce lot de tubercules a été prélevé dans une culture « hors saison », où les tubercules de semence issus d'une première culture, avaient été traités à la rindite et plantés début août 1959.

Les techniques de fixation, d'extraction et d'analyses sont celles décrites par L. Roux et Mme C. Lesaint (2).

Les résultats, exprimés en milliéquivalents par kilogramme de matière fraîche, sont résumés dans le tableau suivant :

	Lot n° 1.		Lot n° 2.		Lot n° 3.	
	Non traité.	Traité à la rindite.	Non traité.	Traité à la rindite.	Non traité.	Traité à la rindite.
Acide citrique	64	38	82	52	80	59
» malique	6	8	6	10	14	37
» succinique	0,3	14	0,5	16	0,4	2
» fumarique	0,1	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3
Acides organiques totaux	84	86	107	108	119	126

L'acide citrique subit une baisse nette et accélérée sous l'influence du traitement à la « rindite ». Cette diminution de l'acide citrique s'accompagne d'une augmentation de l'acide malique, d'amplitude toutefois moins grande que la chute de l'acide citrique. Le sens de ces variations ne nous surprend pas puisque la rindite fait cesser le repos et que nous avions déjà constaté (3)

d'une part, cette même évolution mais lente pendant la conservation hivernale du tubercule lorsque le repos avait cessé, et, d'autre part, cette même évolution mais rapide après plantation en avril du tubercule. Ici la diminution de l'acide citrique est assez rapide. Cette baisse de l'acide citrique avait déjà été constatée par J. D. Guthrie (4) qui utilisait le composant principal de la rindite, la chlorhydrine d'éthylène.

L'accumulation de l'acide succinique est très forte et elle peut atteindre jusqu'à 16 % des acides organiques totaux (acides et sels) dans les lots nos 1 et 2. A notre connaissance, la présence d'une quantité aussi importante d'acide succinique n'a pas été signalée chez les végétaux et plus particulièrement dans le tubercule de pomme de terre. Dans le lot no 3, récolté non mûr, dans une plantation « hors saison », il y a une accumulation d'acide succinique nette mais beaucoup moins forte, et, par contre, une accumulation plus forte d'acide malique.

Ces résultats nous font penser que la rindite a une action primaire sur la respiration. Nous pensons qu'il y a vraisemblablement un déséquilibre momentané entre les systèmes enzymatiques intervenant dans le cycle de Krebs, certaines enzymes se trouvant d'abord plus activées que d'autres. Quant à l'acide fumarique il subit des variations très faibles.

(1) F. E. Denny, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 14, 1945, p. 1.
(2) L. Roux et Mme C. Lesaint, *Ann. Physiol. Vég. I. N. R. A.*, no 1, 1959.
(3) E. Jolivet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3208.
(4) J. D. Guthrie, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 6, 1934, p. 247.

(*Station Centrale de Physiologie végétale,
Centre National de Recherches agronomiques, Versailles.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche des hétérosides cyanogénétiques et des itols chez quelques Saxifragacées : présence d'allitol chez les* Itea. Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La famille des Saxifragacées présente avec celle des Rosacées des affinités botaniques qui justifient sa place dans l'ordre des Rosales. Il m'a semblé intéressant de savoir s'il existe aussi des similitudes biochimiques entre ces deux familles. Les Rosacées étant remarquables par leurs hétérosides cyanogénétiques et leur sorbitol, je me suis proposé de rechercher ces substances chez quelques Saxifragacées. Le présent travail examine, en particulier, trois arbrisseaux rarement rencontrés dans les collections ([1]) et dont la constitution chimique n'a pas encore été étudiée : le *Jamesia americana* Torr. et Gray, l'*Itea virginica* L. (originaires d'Amérique du Nord) et l'*I. ilicifolia* Oliv. (originaire de Chine).

1° *Acide cyanhydrique et hétérosides cyanogénétiques.* — Pour rechercher l'acide cyanhydrique, le matériel frais recouvert d'eau froide est soumis à une première distillation; après action de l'émulsine, la liqueur aqueuse d'épuisement est distillée à nouveau. Le dosage est effectué par le nitrate d'argent dans chacun des deux distillats ([2]).

Cette méthode a été appliquée aux feuilles des 13 espèces suivantes (parmi lesquelles trois espèces où l'acide cyanhydrique avait déjà été signalé) : *Astilbe japonica* A. Gray (L. Rosenthaler, 1926), *Bergenia crassifolia* Fritsch, *Saxifraga umbrosa* L., *Philadelphus Gordonianus* Lindl., *Jamesia americana* (M. Greshoff, 1909), *Deutzia crenata* Sieb. et Zucc., *Hydrangea opuloides* K. Koch (M. Greshoff, 1909), *H. paniculata* Sieb., *H. radiata* Walt., *Schizophragma hydrangeoides* Sieb. et Zucc., *Itea ilicifolia, I. virginica, Escallonia Philippiana* Mast. L'existence d'acide cyanhydrique a été confirmée chez les *Astilbe, Jamesia* et *Hydrangea opuloides*; en dehors de celles-ci, elle a seulement été décelée chez l'*Itea virginica.*

Chez l'*Astilbe japonica*, les teneurs n'ont pas dépassé 0,002 pour 100 g frais. Sur cinq pieds d'*Hydrangea opuloides*, trois étaient dépourvus d'acide cyanhydrique, les autres en ont fourni 0,003 et 0,006; pour ce dernier, 85 % ont été libérés par l'action de l'émulsine; la présence d'aldéhyde benzoïque dans le distillat indique l'hydrolyse d'un hétéroside du nitrile phénylglycolique.

Chez l'*Itea virginica*, l'acide cyanhydrique existe dans les feuilles pendant tout le cours de leur végétation : 0,005 à 0,006 de mai à novembre. Les rameaux verts en renferment aussi : mai, 0,002; novembre, 0,005. Dans tous les dosages, il a été totalement libéré à la première distillation; il n'est pas accompagné d'aldéhyde benzoïque (pas de phénylhydrazone avec l'acétate de phénylhydrazine). Sa formation semble indépendante de toute action diastasique et peut faire penser à l'existence d'un composé

labile non hétérosidique. Des essais de stabilisation sont restés sans résultat. Des faits analogues ont été signalés par G. Dillemann (1954) chez une autre Saxifragacée, *Ribes fasciculatum* Sieb. et Zucc. : ainsi apparaît un point commun entre les genres *Itea* et *Ribes*.

Les jeunes pousses du *Jamesia americana* ont fourni en mai 0,007 d'acide cyanhydrique, les feuilles en septembre 0,061 (maximum rencontré chez les Saxifragacées). Les rameaux (septembre) en sont dépourvus. Dans tous les dosages, il se trouve exclusivement dans le second distillat; il est accompagné d'aldéhyde benzoïque. La totalité de l'acide cyanhydrique provient donc d'un hétéroside qui n'a subi aucune hydrolyse pendant la première distillation. Les feuilles (septembre) broyées avec de l'eau ou mâchées ne développent ni odeur ni saveur cyanhydrique. Elles renferment cependant une β-glucosidase car la macération de feuilles broyées laissée à 35° présente une odeur faible après 24 h, forte après 48 h; tout leur acide cyanhydrique est alors libéré (0,044, donc teneur diminuée). De même, la libération est totale au bout de quelques jours avec des feuilles intactes immergées (0,092, donc teneur augmentée).

Une telle lenteur d'hydrolyse diastasique dans un matériel riche en acide cyanhydrique est favorable à l'extraction de l'hétéroside : celle-ci a été effectuée sur les feuilles fraîches récoltées en septembre. La méthode utilisée comprend la stabilisation et l'épuisement par l'alcool bouillant, la défécation de l'extrait par le sous-acétate de plomb, l'élimination du plomb en excès par l'hydrogène sulfuré, l'incorporation de l'extrait déféqué au sable et l'épuisement de ce sable par l'éther hydraté (Soxhlet). L'hétéroside a cristallisé dans la liqueur éthérée (Rdt 0,25 pour 100 g frais). Il a été identifié à l'amygdonitrileglucoside (prunasine) par son analyse élémentaire conforme à la formule $C_{14}H_{17}O_6N$, son point de fusion 148°, son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D - 27°$, son isomérisation en prulaurasoside suivie au polarimètre (essais effectués comparativement avec l'amygdonitrileglucoside isolé du *Cotoneaster bacillaris* Wall.). Ainsi, le *Jamesia* très voisin des Rosacées par sa morphologie (L. Hutchinson, 1927) l'est aussi par sa cyanogénèse.

L'amygdonitrileglucoside avait déjà été isolé de plus de 40 espèces de Rosacées par différents auteurs ([2]), d'une Myoporacée (*Eremophila maculata* F. Muell.) (H. Finnemore et C. B. Cox, 1929), d'une Myrtacée (*Eucalyptus corynocalyx* F. Muell.) (H. Finnemore, S. K. Reichard et D. K. Large, 1936), de deux Scrofulariacées (*Linaria minor* Desf. et *L. striata* DC.) (H. Hérissey et G. Dillemann, 1943, 1944). La famille des Saxifragacées est donc la 5e dans laquelle on rencontre cet hétéroside.

2° *Sorbitol et allitol.* — Les méthodes utilisées pour la recherche du sorbitol ont déjà été décrites ([3]). Les liqueurs acétoniques de feuilles d'une trentaine de Saxifragacées n'ont donné lieu à aucune cristallisation de sorbitol. L'acétylation des extraits appliquée à quelques espèces (*Astilbe japonica*, *Bergenia crassifolia*, *Saxifraga umbrosa*, *Philadelphus Gordo-*

nianus, Jamesia americana, Deutzia crenata, Hydrangea opuloides, Escallonia Philippiana) n'a pas permis d'obtenir l'hexacétyl-sorbitol. Ainsi, l'absence de cet itol chez les Saxifragacées distingue nettement celles-ci des Rosacées.

Les liqueurs acétoniques d'épuisement des feuilles et rameaux des deux *Itea* ont fourni des cristaux qui ont été identifiés à l'allitol (allodulcite ou allite) $C_6H_{14}O_6$, hexitol isomère des dulcitol, mannitol et sorbitol, obtenu pour la première fois par synthèse par R. Lespieau et J. Wiemann en 1932 [4] : ce composé n'avait pas encore été rencontré à l'état naturel.

La méthode d'extraction utilisée a été décrite pour le liriodendritol [3]. L'allitol de l'*Itea ilicifolia* a cristallisé dans l'extrait déféqué au contact d'acétate d'éthyle bouillant; il a été recueilli — déjà presque pur — par dissolution de cet extrait dans l'alcool tiède. Rendements : feuilles (mai-juin) : *I. ilicifolia* 1,65 pour 100 g sec, *I. virginica* 1,55; petits rameaux 0,5 à 1,2. Ces deux espèces constituent une bonne source d'allitol. L'identification a été effectuée par l'analyse élémentaire conforme à la formule $C_6H_{14}O_6$, le point de fusion 149° (sans dépression après mélange avec l'allitol de référence), la préparation de l'acétal dibenzoïque (F 249°). En outre, la concordance absolue des spectres d'absorption dans l'infrarouge a confirmé l'identité avec l'allitol de synthèse qui m'a été donné par M. le Professeur J. Wiemann.

La position systématique des *Itea* est peu précise. Les espèces considérées comme voisines, *Escallonia* et *Brexia madagascariensis* Thou., n'ont pas fourni d'allitol. Le *Brexia* se rapproche cependant des *Itea* par son dulcitol [5].

En résumé, l'amygdonitrileglucoside a été isolé des feuilles de *Jamesia americana*. L'acide cyanhydrique décelé chez l'*Itea virginica* ne semble pas dû à l'hydrolyse d'un hétéroside. Un hexitol, l'allitol, a été isolé des feuilles et rameaux d'*I. ilicifolia* et *I. virginica* : cet isomère du dulcitol n'avait pas encore été rencontré chez les végétaux.

(1) Le *Jamesia* étudié provient du Jardin des Plantes de Paris, l'*Itea virginica* de l'École d'Horticulture de Breuil (Vincennes), l'*I. ilicifolia* de la Station de Botanique et de Phytopathologie du Cap d'Antibes.

(2) V. Plouvier, *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Paris, 1941, p. 40.

(3) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 765 et 1220.

(4) R. Lespieau et J. Wiemann, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 886; J. Wiemann, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1935, p. 53.

(5) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1643.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

PHYTOPHARMACOLOGIE. — *Sur un type singulier de sympathicolytique fourni par l'alcaloïde principal d'une Monimiacée d'Australie : le* Daphnandra micrantha *Bentham.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Dans un Mémoire sur les trois alcaloïdes : daphnandrine, micranthine et daphnoline, découverts par lui dans le *Daphnandra micrantha* Bentham, Pyman (1) a rapporté que, d'après les essais physiologiques de Sir Henry Dale, la première de ces bases ne serait que très faiblement active.

Mais ayant utilisé nous aussi un échantillon de daphnandrine préparé par Pyman lui-même, nous avons pu constater que si — sauf aux doses fortes (par exemple 13 mg/kg) où il provoque une hypotension marquée — cet alcaloïde n'a que peu d'action sur la pression artérielle, il est doué d'une activité sympathicolytique indubitable mais dont les manifestations sont inaccoutumées.

Alors que, chez certains chiens, cette activité ne se traduit que par une très grande réduction de l'hypertension adrénalinique équivalant presque à l'abolition de celle-ci et par la suppression totale de la vasoconstriction rénale qui accompagne cette hypertension (*fig.* 1), chez d'autres elle s'exprime par une indubitable inversion de l'action hypertensive de l'adrénaline telle que nous l'avons caractérisée objectivement (2), c'est-à-dire dans laquelle, au cours des phénomènes tenseurs biphasiques qui suivent d'ordinaire l'injection d'adrénaline chez l'animal soumis à l'action d'un sympathicolytique majeur, l'aire d'hypotension l'emporte très nettement sur l'aire d'hypertension. Chez un de ces animaux (*fig.* 2), l'inversion qui n'avait pas été obtenue par 20 mg de bromhydrate de daphnandrine par kilogramme, l'a été par 49 mg (20 + 29 mg) par kilogramme de ce produit. Il convient de remarquer que cet effet sympaticolythique majeur s'atténue rapidement. D'une part, l'aire d'hypotension, très forte avec les deux premières injections, a nettement diminué à partir de la troisième puisque, de 162 à 168 pour les deux premières injections, elle est passée à 136 pour la troisième et à 102 pour la quatrième. D'autre part, la vasoconstriction rénale qui est reparue dès la deuxième injection d'adrénaline est redevenue très marquée à la troisième et à la quatrième injections.

Ajoutons qu'aux doses fortes (137 mg/kg dans la même expérience), la daphnandrine supprime à la fois les effets hypertenseurs de l'occlusion carotidienne et l'action cardio-inhibitrice de la faradisation du bout périphérique du pneumogastrique.

Ajoutons encore que, même aux doses les plus fortes (137 mg dans la toujours même expérience), la daphnandrine n'a pas provoqué — chez des

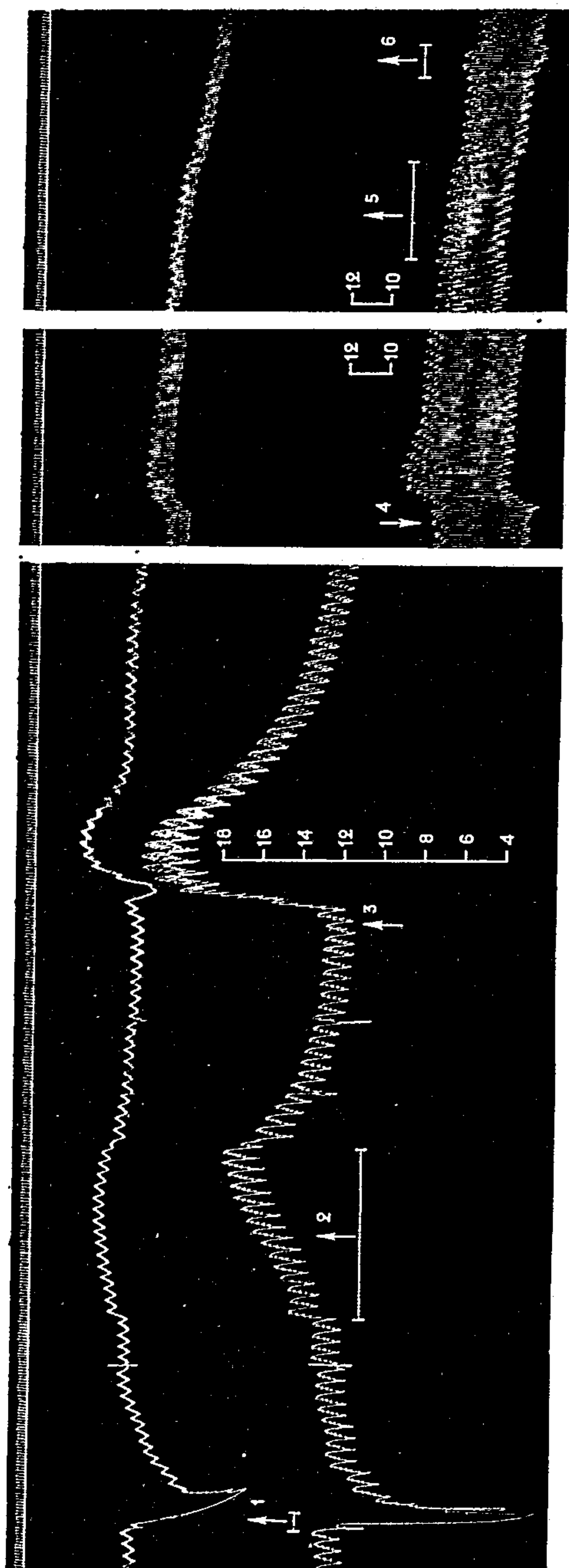

1
2
3
18
16
14
12
10
8
6
4
4
12
10
12
10
5
6

Fig. 1.

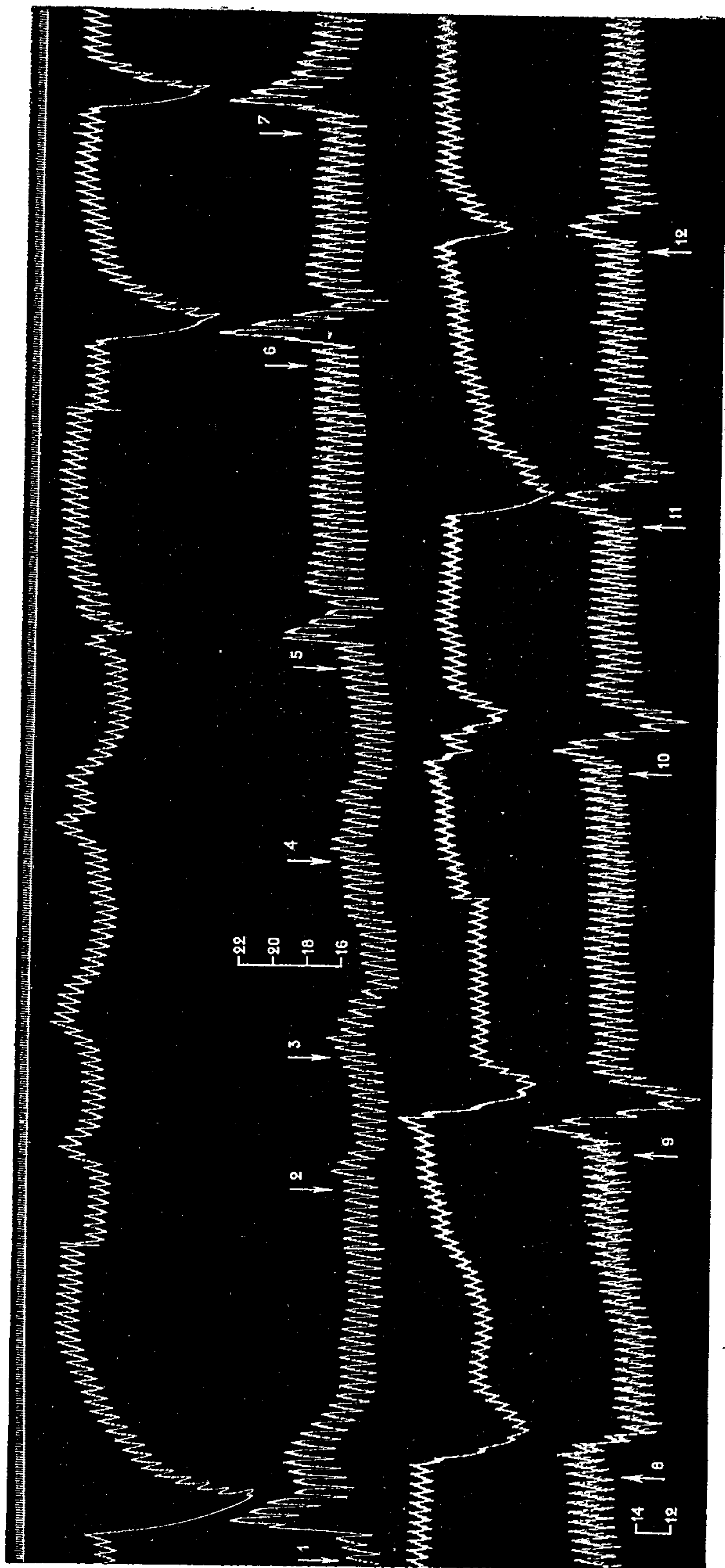

1
2
3
22
20
18
16
4
5
6
7
14
12
8
9
10
11
12

Fig. 2.

LÉGENDES DES FIGURES.

Fig. 1. — Chien ratier à poids ras de 5 kg, anesthésié par le chloralose (14 cg/kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1° Temps en secondes. 2° Oncogramme. 3° Tensiogramme carotidien. En 1 et en 6, on a faradisé le bout périphérique du vague droit, l'écartement des bobines du chariot de Du Bois Reymond étant de 10 cm. En 2 et en 5, on a pratiqué l'occlusion de la carotide droite. En 3 et en 4, on a injecté dans la saphène 0,004 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst. Entre la fin du 1er tracé et le début du 2e (donc entre 3 et 4) on a injecté dans la saphène 12,50, 25, 50, 100, 100, 200 et 200 mg de bromhydrate de daphnandrine de Pyman, dissous dans le soluté physiologique de chlorure de sodium à raison de 10 mg pour 1 cm^3 du dit soluté. Tracés réduits de 55 %.

Fig. 2. — Chienne ratière à poils ras de 9,200 kg, anesthésiée par le chloralose (14 cg/kg), bivagotomisée au cou et soumise à la respiration artificielle. 1° Temps en secondes. 2° et 4° Oncogramme. 3° et 5° Tensiogramme carotidien. On a injecté dans la saphène en 1, 5, 6, 7, 9, 10, 11 et 12, 0,006 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst, en 2, 36,80 mg, en 3 et en 4, 73,60 mg, en 8,120 mg de bromhydrate de daphnandrine de Pyman. Entre la fin du tracé supérieur et le début du tracé inférieur (donc entre 7 et 8) l'animal a reçu dans les veines 36,80, 36,80 et 73,60 mg de la même daphnandrine. Tracés réduits de 55 %.

animaux anesthésiés, il est vrai — le moindre phénomène convulsif. Ceci s'oppose aux affirmations de l'action strychnique des alcaloïdes du *Daphnandra micrantha* (3).

(1) F. L. Pyman, *J. Chem. Soc.*, 105, 1914, p. 1679-1687.

(2) Raymond-Hamet, *Détermination du groupement chimique responsable de l'activité sympathicolytique de la yohimbine. Thèse princip. Doct. Sc.*, Paris.

(3) Evelyn Hurst, *The poison plants of New South Wales*, Sydney, 1942, p. 122-123.

EMBRYOLOGIE. — *La culture de pancréas endocrine chez le Rat et l'insulogenèse.* Note (*) de M. **Daniel Zagury**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les pancréas d'embryons de rats [1], d'âges variés (15, 17, 19 et 20 jours), cultivés pendant 5 jours sur un milieu solide standard [2], survivent. Quelques plages de dégénérescence cellulaire, surtout dans le cas de pancréas âgés, avec des images myéliniques ou vacuolaires, s'intercalent à un parenchyme pancréatique sain. Cependant, l'étude au microscope électronique montre que, sous l'effet de la culture, les cellules exocrines ont des grains de sécrétion moins nombreux et moins contrastés que celles provenant de tissu de même âge non cultivé; de plus, les cellules endocrines, lorsqu'elles ne sont pas soumises au processus de dégénérescence, apparaissent généralement sans grain de sécrétion; ces derniers disparaissent même dans les âges avancés.

L'étude de l'ultrastructure nous précise donc qu'un pancréas d'embryon de rat de 15 à 20 jours, cultivé isolément en milieu standard, s'il survit, ne peut acquérir ou conserver sa fonction endocrine, supportée morphologiquement par les grains de sécrétion spécifiques des cellules insulaires.

Pour cette raison, dans un deuxième temps, nous avons cultivé du pancréas d'embryon en parabiose avec des glandes surrénales d'embryons âgés de 19 jours. Dans une première expérience de parabiose, faite avec du pancréas d'embryons âgés de 19 jours (contenant déjà quelques grains de sécrétion endocrine), cultivé pendant 4 jours, nous avons constaté au microscope électronique une augmentation importante du nombre des granulations endocrines; de plus, les pancréas cultivés montrent une très grande proportion de plages insulaires. Une deuxième expérience, pratiquée sur du pancréas d'embryons âgés de 16 jours (ne contenant pas de grains de sécrétion endocrine) en parabiose avec du tissu surrénalien de 19 jours, cultivé pendant 5 jours, a montré au microscope électronique de nombreuses cellules endocrines typiques, bien différenciées avec de nombreux grains de sécrétion et disposées en îlots ou mêlées à du tissu exocrine, plus rare, et contenant dans ses cellules de gros grains très contrastés.

Une étude histochimique (lipoprotéines) [3] et enzymatique (phosphatases acides) [4] a confirmé les résultats obtenus au microscope électronique et a permis d'identifier en cellules B, les cellules endocrines trouvées.

Ces expériences autorisent à conclure qu'un facteur exogène d'origine surrénalienne est nécessaire à la fonction endocrine du pancréas, qu'il induit à partir de tissu pancréatique embryonnaire ou même d'une ébauche pancréatique non différenciée.

(*) Séance du 9 décembre 1959.

(1) Rat de souche C. F. Wistar provenant du matériel du Centre de sélection des animaux du Laboratoire de Gif-sur-Yvette.

(2) Milieu solide standard utilisé au Collège de France dans le Service du Professeur Ét. Wolff et formé de six parties de gélose, trois de liquide de Tyrode et trois de jus d'embryon.

(3) D. ZAGURY, *Thèse de Biologie, Fac. des Sc.*, Paris, juillet 1956.

(4) GOMORI, *J. Histoch. Cytochem*, 4, 1956, p. 453-461.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France. Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, 105, boulevard Raspail, Paris.)

HISTOLOGIE. — *Observations relatives aux effets ostéogènes du lactose.* Note de M. **Paul Fournier**, Mlle **Yvonne Dupuis** et M. **Jean Bescol-Liversac** (1), présentée par M. Robert Courrier.

L'ossification du jeune Rat est préalablement perturbée sous l'influence d'un régime hypocalcique. Chez les animaux qui, dans un second temps, reçoivent un régime normalement calcique, l'aspect histologique présenté par l'appareil de croissance des tibias montre que la présence de lactose dans ce régime se traduit rapidement par une reprise générale des processus d'ostéogenèse.

Un excès ou un défaut de calcium dans le régime cause, chez le jeune Rat, de profondes perturbations de la morpologie et de la composition de l'os. A l'encontre de ces perturbations, la vitamine D se révèle très efficace, à titre curatif ou préventif. Le lactose est également actif lorsque le déséquilibre résulte d'une déficience calcique (2). De nombreuses études histologiques ont été consacrées aux lésions osseuses consécutives au défaut de calcium dans le régime, ainsi qu'aux effets de la vitamine D sur l'évolution de ces lésions. La présente Note fait état de l'action ostéogène du lactose chez le Rat dont l'ossification a été perturbée sous l'influence d'un régime rachitigène déficient en calcium.

Dans une première période de 21 jours, 18 rats albinos, d'un poids compris entre 62 et 75 g, reçoivent un régime *hypocalcique* contenant 50 mg de calcium pour 100 g. Dans la seconde période, les rats, répartis en trois lots égaux nommés *témoin + Ca*, *lactose + Ca* et *vitamine D + Ca*, reçoivent par leurs régimes une quantité normale de calcium. Les composants des divers régimes figurent, en grammes pour 100 g, au tableau. Tous les rats sont sacrifiés après avoir reçu les régimes calciques pendant 8 jours.

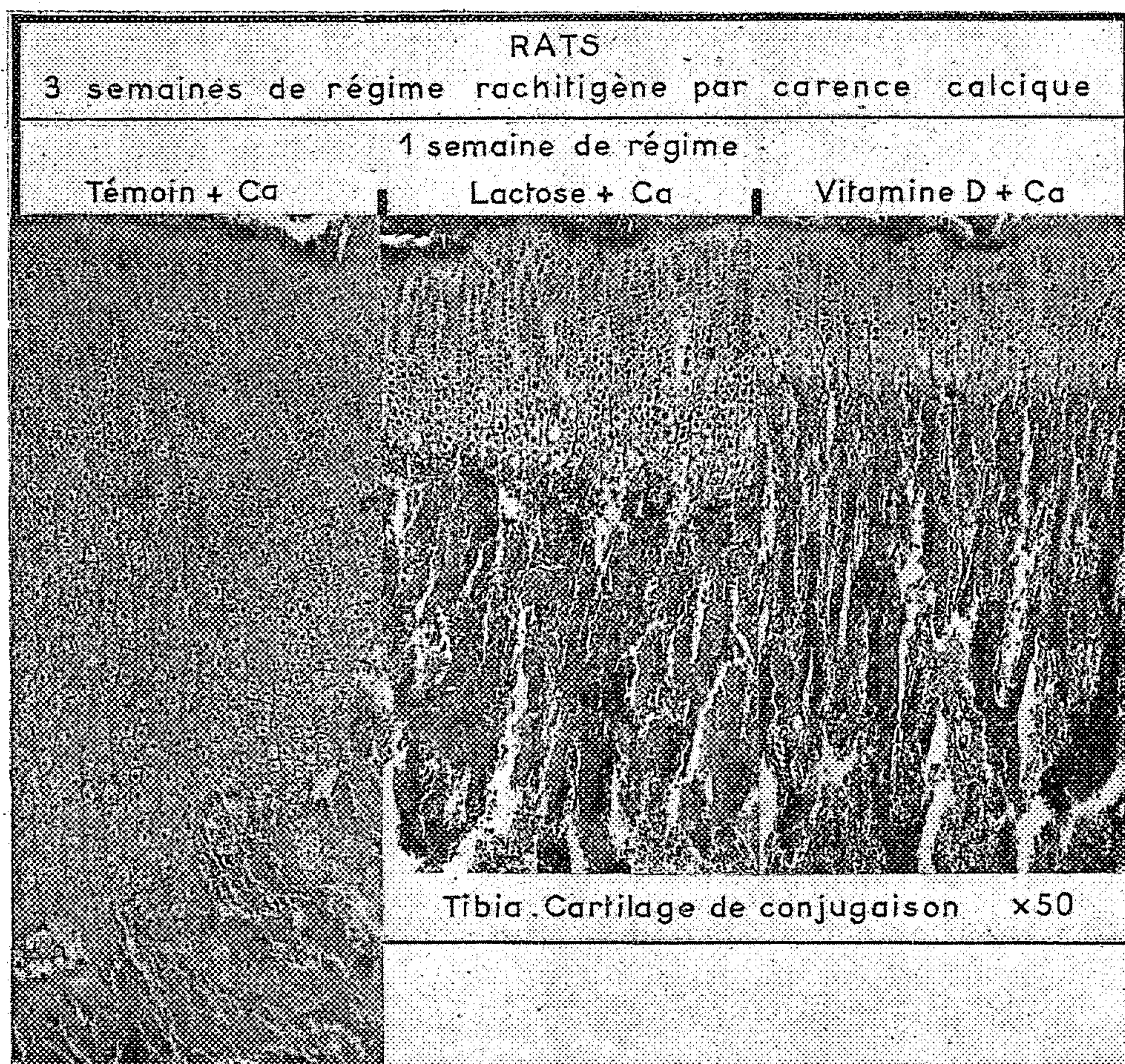
	Hypocalcique.	Témoin + Ca.	Lactose + Ca.	Vitamine D + Ca.
Caséine brute	15	15	15	15
Huile d'arachide	8	8	8	8
Amidon	72,5	71	51	71
Lactose	0	0	20	0
Levure sèche	3	3	3	3
Mélange salin (*)	1,5	1,5	1,5	1,5
CO_3Ca	0	1,5	1,5	1,5
Vitamine A (en U. I.)	250	250	250	250
Vitamine D_2 (en U. I.)	0	0	0	10

(*) Il dérive de celui de Hubbel par suppression de CO_3Ca.

Les tibias sont prélevés; l'examen histologique est pratiqué sur la région des plateaux tibiaux (*fig.*).

Cartilage. — Chez les rats du lot *témoin + Ca*, le cartilage de conjugaison est très épaissi; sa hauteur est irrégulière du fait de l'existence de plusieurs saillies qui donnent à la ligne d'érosion un tracé sinueux. Cet

épaississement correspond à l'importance prise par la couche de cartilage hypertrophié : les groupes isogéniques axiaux sont beaucoup plus longs que normalement; leur disposition rectiligne, leur parallélisme ont perdu de leur régularité; les cellules sont de tailles quelque peu inégales; leur noyau est prépycnotique ou pycnotique; la chondrine est peu abondante.



Il en est tout autrement quand le régime normalement calcique contient du lactose. Les couches constitutives du cartilage de conjugaison sont minces, en particulier celle du cartilage hypertrophié dont les cellules possèdent un noyau petit, mais non pycnotique. Entre elles, la chondrine est présente en quantité sensiblement normale. On peut observer cependant quelques imperfections dans l'ordonnancement des groupes isogéniques, ainsi que la présence, chez certains animaux, de rares élargissements de la couche de cartilage hypertrophié, en saillie sur la région d'ossification. Dans ces saillies, le cartilage présente les mêmes anomalies que celui des rats du lot *témoin* + *Ca*.

Région d'ossification. — La disposition des travées directrices est, chez les rats du lot *témoin* + *Ca*, très perturbée : elles sont peu nombreuses,

très épaisses; elles ne sont pas rectilignes et parallèles, mais tortueuses et anastomosées; quelques-unes sont recourbées en crosse. A l'intérieur de certaines travées persistent des cellules cartilagineuses déformées. Le long de la ligne d'érosion se trouvent parfois des géodes. Les vaisseaux capillaires de l'ossification sont peu développés; leur calibre est anormalement petit. Chez les rats dont le régime comporte du lactose, les travées directrices sont beaucoup plus normales; cependant elles ne sont pas assez nombreuses, un peu trop épaisses, non régulièrement rectilignes, légèrement sinueuses. Contrairement au cas des animaux du lot *témoin + Ca*, la ligne d'érosion n'est pas ponctuée de géodes et les capillaires de l'ossification, normalement développés, pénètrent régulièrement à l'intérieur des groupes isogéniques.

En ce qui concerne les ostéoblastes, ils sont nettement atypiques chez les rats au régime *témoin + Ca* : peu nombreux, leur forme et leur disposition n'est pas franchement épithélioïde; leur cytoplasme est à peine basophile; leur noyau est petit. En regard des ostéoblastes, d'épaisses lamelles d'osséine, de contour flou, revêtent les travées directrices. Après l'administration de lactose, les ostéoblastes se rapprochent beaucoup de l'état normal : nombreux, mais plutôt petits, ils retrouvent l'aspect épithélioïde. Sur les travées directrices sont déposées des lamelles d'osséine minces et bien délimitées.

L'espace conjonctif compris entre les capillaires et les travées directrices possède, chez les rats du lot *témoin + Ca*, une trame fibrillaire plus étendue et plus fournie que normalement. On y observe la présence de quelques cellules fibroplastiques banales. Lorsque les animaux ont reçu du lactose, la trame fibrillaire est notablement moins développée et les éléments fibroplastiques sont raréfiés.

Lorsque, chez certains rats du lot *lactose + Ca*, le cartilage présente les élargissements précédemment décrits en forme de saillies, la région d'ossification sous-jacente est atteinte des mêmes anomalies que celles constamment observées sur les animaux du régime *témoin + Ca*.

En conclusion, l'administration de lactose se traduit rapidement par une reprise générale des processus normaux de l'ossification. Cette action ostéogène du lactose est à rapprocher de celle, classiquement connue, de la vitamine D.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Monique Allez.

(2) Y. DUPUIS et P. FOURNIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2451.

(Laboratoire de Physiologie de la Nutrition du C. N. R. S. et Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

PHYSIOLOGIE. — *Étude de l'action excitatrice centrale du catéchol.* Note (*) de MM. **Zénon Marcel Bacq, Jean Schlag, Jacques Faidherbe** et **François Chaillet**, présentée par M. Robert Courrier.

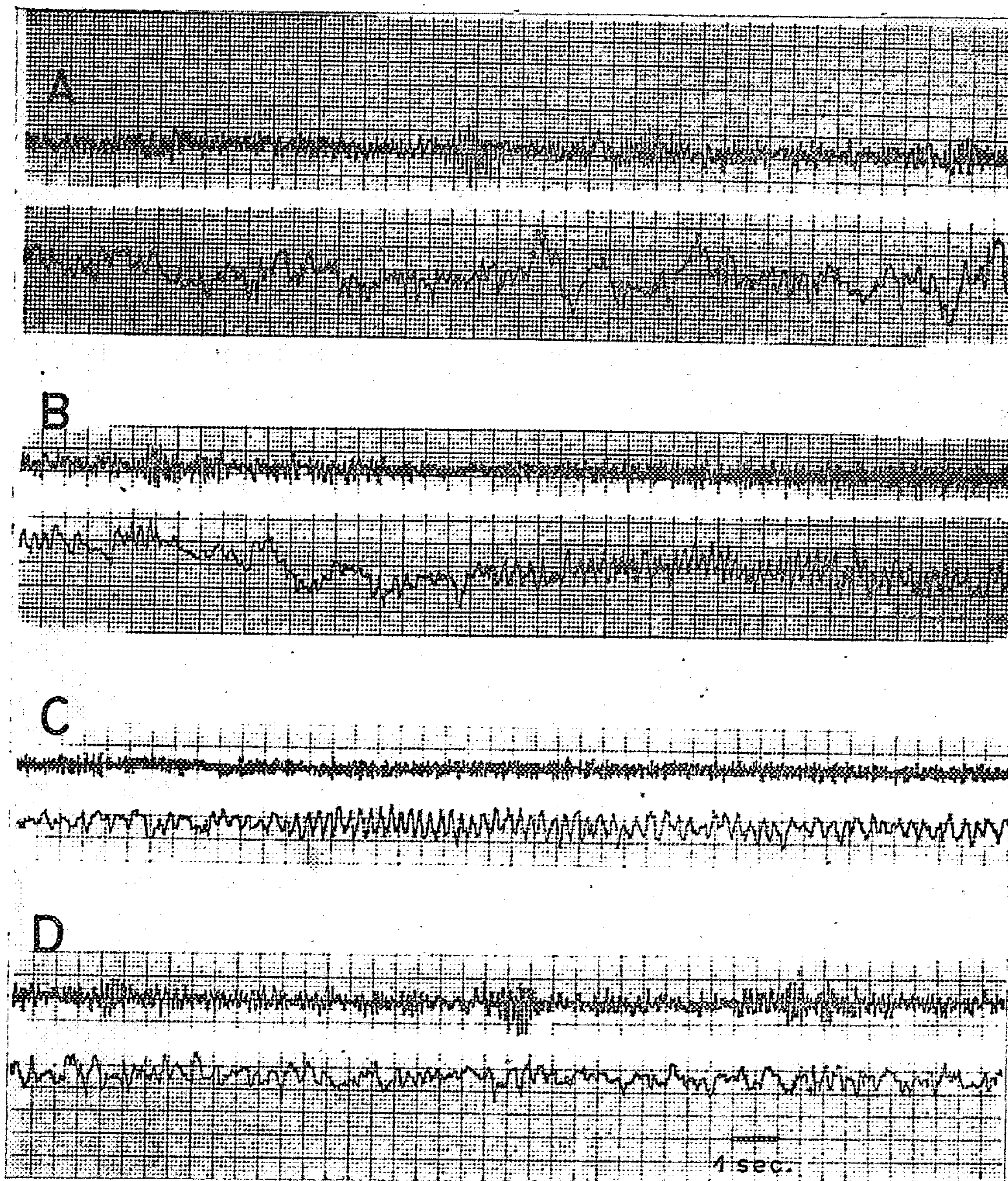
Dès 1936, Bacq ([1]) a signalé la potentialisation des effets de la stimulation des nerfs adrénergiques, ou de l'injection d'adrénaline, par le catéchol et les polyphénols possédant au moins deux fonctions OH en position ortho. Cette action a été interprétée récemment comme étant la conséquence d'une inhibition de la *o*-méthyltransférase, l'enzyme qui inactive l'adrénaline ([2]). Partant de cette hypothèse, nous avons voulu voir quelle peut être l'action de ces polyphénols sur le tracé électroencéphalographique, et notamment s'ils prolongent la durée d'action de l'adrénaline injectée. En effet, Bonvallet, Dell et Hiebel ([3]) ont vu que l'adrénaline injectée ou tout facteur capable d'augmenter le tonus sympathique central désynchronise l'activité électrique du cortex cérébral en agissant au niveau de la formation réticulaire.

Pour une première étude, nous avons choisi le catéchol qui est l'un des polyphénols les plus actifs. Des dérivations électriques bipolaires sont faites sur l' « encéphale isolé » de chat, à partir de la circonvolution marginale du cortex; des enregistrements mono- ou bipolaires sont simultanément effectués dans la partie dorsale de l'hippocampe, dans la formation réticulaire mésencéphalique ou au niveau de la moelle épinière cervicale.

L'injection intraveineuse de catéchol entraîne dans un délai de 7 à 12 s, une désynchronisation très nette du tracé électrocortical. La durée de celle-ci dépend de la dose administrée : 3 mn environ pour 0,75 à 1 mg/kg, de 6 à 10 mn pour 3 à 4 mg/kg et, de plus, de 25 mn pour 8 à 10 mg/kg. La répétition des injections ne diminue pas l'intensité de la réponse au catéchol, alors que, dans nos expériences, il y a une atténuation manifeste des effets de l'adrénaline elle-même au cours d'administrations successives. Le tracé réticulaire est lui aussi désynchronisé dans la même mesure et pour la même durée que le tracé cortical. Parallèlement des ondes sinusoïdales de 3 à 4 c/s apparaissent dans l'hippocampe. Ces signes électroencéphalographiques d'éveil sont accompagnés d'une dilatation des pupilles.

Le catéchol induit des fasciculations ou des secousses musculaires non coordonnées. Ce phénomène, déjà décrit ([1]), est vraisemblablement d'origine centrale comme le montre l'existence de décharges électriques violentes dans la moelle épinière chez des animaux complètement immobilisés par l'injection de Flaxédil. Il ne paraît pas y avoir de relation directe entre l'excitation médullaire et l'excitation cérébrale. D'une part, les signes d'excitation décrits sont observés après section haute du névraxe (préparation « encéphale isolé »); d'autre part, les convulsions médullaires

n'apparaissent qu'avec des doses de catéchol supérieures à 5 mg et leur latence (20 s à 3 mn) est nettement plus longue que celle de la désynchronisation corticale.



Enregistrement du cortex cérébral (*haut*) et de l'hippocampe (*bas*).

A. Contrôle.

B. Immédiatement après l'injection intraveineuse de 4 mg de catéchol. Apparition de la désynchronisation corticale et des ondes 4/s dans l'hippocampe. Dilatation des pupilles : 6 mm.

C. Tracés d'éveil : 4 mn 30 s plus tard.

D. Fin de la période d'éveil : 6 mn 30 s après l'injection.

Temps : 1 s.

Le càtéchol ne potentialise pas l'effet d'éveil électrocortical dû à l'injection d'adrénaline. Pour ces expériences, nous avons administré par voie intraveineuse, 2,5 à 10 μg d'adrénaline, soit en même temps que le catéchol, soit après la disparition de la désynchronisation corticale induite par celui-ci, et nous n'avons constaté ni abaissement du seuil d'éveil, ni prolongation de cet éveil électrocortical.

Ces résultats indiquent l'existence d'une action centrale puissante du catéchol. Il est peu probable que celle-ci doivent être attribuée à des effets périphériques (par exemple sur la pression artérielle) dont la durée est moins longue que la désynchronisation corticale. L'absence d'une potentialisation de l'adrénaline injectée constitue d'ailleurs un argument en faveur d'une action centrale directe. En effet, Weil-Malherbe, Axelrod et Tomchick [4] ont montré que l'adrénaline ne passerait pas la barrière hémato-méningée. L'action de cet agent neuro-humoral sur le système nerveux central s'exercerait donc indirectement par l'hypertension induite [5]. Ce n'est sans doute pas le cas pour le catéchol, dont l'action désynchronisante sur le cortex diffère de celle de l'adrénaline en ce que la répétition des injections n'atténue pas les effets centraux. Toutes nos observations correspondent donc à l'hypothèse d'une sensibilisation à la noradrénaline endogène cérébrale par le catéchol. Il reste cependant à éliminer l'éventualité d'un autre mécanisme, une action spécifique sans relation avec la noradrénaline qui pourrait expliquer aussi bien les phénomènes médullaires convulsifs que l'activation cérébrale.

(*) Séance du 9 décembre 1959.

(1) Z. M. Bacq, *Arch. Int. Physiol.*, 42, 1936, p. 340 et 44, 1936, p. 15.
(2) Z. M. Bacq, L. Gosselin, A. Dresse et J. Renson, *Science*, 130, 1959, p. 453.
(3) M. Bonvallet, P. Dell et G. Hiebel, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 6, 1954, p. 119.
(4) H. Weil-Malherbe, J. Axelrod et R. Tomchick, *Science*, 129, 1959, p. 1226.
(5) P. Montegazzini, K. Poeck et H. G. Santibañez, *Arch. Ital. Biol.*, 97, 1959, p. 222.

(Institut de Thérapeutique expérimentale de l'Université de Liège et Fonds National de la Recherche Scientifique.)

PHYSIOLOGIE. — *Hypothermie profonde et cycle œstral de la Ratte.* Note (*) de Mlle **Marie-Françoise Cotte** et M. **Jean-François Cier**, transmise par M. Henri Hermann.

L'induction d'une hypothermie jusqu'à une quinzaine de degrés chez la Ratte n'est pas suivie de modification notable du cycle œstral.

Si un nombre considérable de travaux ont été consacrés depuis une dizaine d'années à l'étude physiologique de la grande hypothermie chez le Mammifère ([1]), les données relatives aux conséquences de la réfrigération sur les fonctions sexuelles femelles sont assez parcellaires. Une étude, sans doute la plus complète, a été faite par Vidovic ([2]), tandis que Courrier et Marois ([3]), ([4]) en ont précisé les conséquences sur l'évolution de la gestation. Dans un travail tout récent ([5]), consacré aux effets de l'hypothermie sur le comportement maternel de la Ratte, Arnovlevic-Brankovic et Vidovic signalent que l'hypothermie ne modifie pas le cycle œstral de l'animal.

Nous avons entrepris l'étude de ce problème chez des rattes de souche Wistar, âgées de trois à six mois, maintenues en dehors des épreuves de réfrigération à une température constante de 22°, et dont la régularité du cycle ovarien est suivie grâce à l'examen de frottis vaginaux quotidiens; le prélèvement coloré à l'hématéine éosine permet d'identifier l'œstrus par la présence exclusive de cellules kératinisées anucléées et œsinophiles.

Dans un premier lot de huit animaux, la ratte placée dans une armoire frigorifique est refroidie suivant la méthode d'hypoxie hypercapnique par confinement décrite par Giaja ([6]). En 2 h, la température rectale est abaissée autour de 20°. Les animaux sont ensuite placés dans une ambiance chaude. Ils se réchauffent rapidement.

Dans un second lot de huit rattes également (dont cinq avaient déjà subi une réfrigération selon le protocole précédent), les animaux ont été soumis à une hypothermie plus profonde (autour de 15°) et plus prolongée (4 à 5 h). L'hypothermie est induite par la réfrigération en anoxie hypercapnique. Lorsque la température rectale est abaissée autour de 20-22°, on remet l'animal à l'air libre et on l'entoure de quelques morceaux de glace. Il continue à se refroidir. Il nous a paru utile d'assister alors la respiration par une sonde poussée dans le pharynx et reliée à un appareil de respiration artificielle (modèle Palmer, spécial pour petits animaux).

Tous les animaux (sauf deux) ont été refroidis le jour où le frottis vaginal montre la présence de cellules kératinisées œsinophiles, à l'exclusion de tout autre élément cellulaire.

Le tableau suivant résume les conditions et les résultats de ces expériences :

Première série.

Nº de l'animal.	Variation thermique lors du refroidissement.		Durée des cycles (en jours). Avant réfrigération.	En cours lors du refroidissement (*).	Après réfrigération.
III	36°	20°,5	4-4-4	5	4-5-4
VI	37	22	3-4-5	2	5-3-5-4
VII	36	24	4-5	4	4-4-5-4
IX	36	19,5	4-5-5-4	5	4-3-4
X	37	21	4-5-4	8	4-4
VIII	36,5	21,5	4-4	4	12 (**)-4-4
XIV	37	37,4	5-4-5-4	6	3-6-4-4
XIX	36	23	4-4	2	10 (**)-4-4-4

Deuxième série.

Nº de l'animal.	Variation thermique lors du refroidissement.		Durée de l'hypothermie.	Durée des cycles (en jours). Avant refroidissement.	En cours lors du refroidissement (*).	Après réfrigération.
VI	39°	15°	4 h 15 mn	4-6-4-4	–	Mort 2 jours après
VIII	39	14	7	4-4	–	Mort pendant l'expérience
X	40	15	4	3-4-4	5	4-3-5
XIV	39	14,5	4 30	4-5-4	4	2-4-4
XVII (***)		15	4	4-5-4	2	5-4
XVIII (***)		16	4 45	4-4-5	2	10 (**)-3-5
XIX		15	4	4-4-4	7	5-3-5
XX		14	3	4-4-4	–	Mort pendant l'expérience

(*) En prenant comme origine le jour où le frottis n'est constitué que de cellules kératinisées, le chiffre porté dans cette colonne représente le nombre de jours qui s'écoulent entre le moment de la réfrigération et l'apparition de l'œstrus suivant.

(**) Animaux ayant présenté une période d'anœstrus portant sur deux ou trois cycles, après avoir eu un cycle en apparence normal après la réfrigération.

(***) Animaux refroidis un jour avant l'œstrus.

Il ressort de ces observations expérimentales que le refroidissement momentané, jusqu'à une vingtaine de degrés, comme une hypothermie à 15° maintenue pendant 4 à 5 h ne modifient pas profondément le cycle œstral de la ratte. Après une courte période d'anœstrus qui n'excède pas quelques jours et qui est inconstante, celui-ci retrouve ses caractères normaux à en juger par leur périodicité, semblable à celle observée avant l'intervention.

(*) Séance du 9 décembre 1959.

(1) Ch. KAYSER, *Physiol. Rev.*, 19, 1957, p. 83-120.

(2) V. L. VIDOVIC, *Thèse*, Université de Belgrade, 1956.

(3) R. COURRIER et M. MAROIS, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1922.

(4) R. COURRIER et M. MAROIS, *Ann. Endocrin.*, 15, 1954, p. 738-745.

(5) J. ARNOVLJEVIC-BRANKOVIC et V. L. VIDOVIC, *Arch. Sc. Physiol.*, 13, 1959, p. 161-175.

(*Institut de Physiologie de la Faculté de Médecine,*
8, *avenue Rockefeller, Lyon.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Teneur en acide ascorbique des surrénales d'embryons de rats décapités à différents stades de la gestation.* Note de Mlle **Alia Cohen**, présentée par M. Robert Courrier.

Des embryons de rats privés d'hypophyse par décapitation à 16 jours, 17 jours, 18 jours et 19 jours sont sacrifiés 48 h après l'intervention initiale. La teneur en acide ascorbique de leurs surrénales est fortement abaissée par rapport aux témoins, sauf chez les embryons sacrifiés à 18 jours. L'action de l'hypophyse fœtale sur le taux d'acide ascorbique surrénalien semble donc commencer vers 18 jours.

Au cours de recherches précédentes nous avons observé une forte augmentation de la teneur en acide ascorbique des surrénales fœtales du Rat entre 18 et 21 jours ([1]).

Les embryons privés d'hypophyse par décapitation à 18 jours, et sacrifiés à 21 jours ont un taux d'acide ascorbique surrénalien très inférieur à celui des témoins, mais susceptible de revenir à la normale si l'on fournit de la corticostimuline aux embryons décapités ([2]). Ces faits suggèrent la possibilité d'un contrôle par l'hypophyse du fœtus de Rat de la teneur en acide ascorbique de ses surrénales.

Mais il reste à déterminer à partir de quel âge l'hypophysectomie du fœtus entraîne un abaissement du taux d'acide ascorbique dans ses surrénales.

Dans ce but, des embryons ont été privés d'hypophyse, pendant 48 h, par décapitation à différents stades de la gestation.

Les expériences portent sur 38 rattes albinos d'un même élevage (provenant de Charente-Maritime), recevant la même nourriture et maintenues à température constante. Les femelles sont mises au mâle la nuit vers 20 h et isolées, si leur frottis vaginal contient des spermatozoïdes, le lendemain matin vers 10 h. On admet arbitrairement que l'accouplement a lieu à 3 h du matin avec une incertitude de plus ou moins 7 h.

La mère est opérée sous anesthésie à l'éther, un ou deux embryons par portée sont décapités *in utero* selon la méthode de Jost ([3]). L'intervention a lieu à 16 jours et demi, 17 jours et demi, 18 jours et demi et 19 jours et demi de la gestation; la mère et les fœtus sont sacrifiés 48 h environ après l'opération. La mère est pesée puis tuée rapidement (coup sur la tête). Les fœtus décapités *in utero* et un ou deux témoins de la même portée sont isolés et pesés. Les surrénales maternelles et fœtales sont disséquées, pesées et leur contenu en acide ascorbique dosé par la méthode de Roe et Kuether ([4]).

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous. Ils indiquent la moyenne des valeurs obtenues à chaque stade de la gestation.

Nous n'avons pas tenu compte dans ce tableau des portées où la mère semble en mauvais état après l'opération, ce qui se traduit :

— chez la mère par une hypertrophie des surrénales et un taux d'acide ascorbique surrénalien bas;

— chez les fœtus par une atrophie des surrénales probablement consécutive à l'hyperfonctionnement surrénalien maternel ([5]), ([6]). Lorsque la femelle gestante se rétablit rapidement après l'opération (condition réalisée dans cette série expérimentale), le taux d'acide ascorbique dans les surrénales maternelles est normal ou peu abaissé par rapport aux femelles non opérées aux mêmes stades de la gestation. De même les surrénales des embryons témoins de mère opérée ont une teneur en acide ascorbique statistiquement semblable à celle des témoins de mère normale ([1]).

La décapitation a pour conséquence un abaissement du poids moyen des embryons (6 % à 18 jours et demi, 22 % à 19 jours et demi, 22 % à 20 jours et demi, 6 % à 21 jours et demi) et une très forte atrophie des surrénales (53 % à 18 jours et demi, 63 % à 19 jours et demi, 51 % à 20 jours et demi et 46 % à 21 jours et demi).

Chez les embryons décapités à 16 jours et demi, sacrifiés à 18 jours et demi, le taux d'acide ascorbique surrénalien est le même que celui des témoins malgré la forte atrophie des surrénales. Par contre, chez les embryons hypophysectomisés par décapitation à 17 jours et demi et sacrifiés à 19 jours et demi, le taux d'acide ascorbique surrénalien est bien inférieur à celui des témoins : cet abaissement est statistiquement significatif (p, d'après Fisher, $< 0{,}01$). Il en est de même chez les embryons décapités à 18 jours et demi et 19 jours et demi et sacrifiés 48 h après l'opération (respectivement à 20 jours et demi et 21 jours et demi) : taux d'acide ascorbique surrénalien plus bas que celui des témoins, chute statistiquement significative, $p < 0{,}01$.

Avant 18 jours et demi dans nos conditions expérimentales, l'ablation de l'hypophyse n'a pas d'effet sur la teneur en acide ascorbique des surrénales fœtales, après 18 jours et demi elle provoque un fort abaissement de cette teneur (20 % à 19 jours et demi, 20 % à 20 jours et demi, 27 % à 21 jours et demi).

Age des embryons au moment		Poids des embryons (g).		Poids des surrénales (mg).		Acide ascorbique dans les surrénales fœtales (μg pour 100 mg de surrénales).				Acide ascorbique dans les surrénales maternelles (μg pour 100 mg de surrénales).
						Décapités.		Témoins.		
de la décapitation.	du sacrifice.	Décapités (*).	Témoins.	Décapités.	Témoins.	Moyenne.	σ.	Moyenne.	σ.	
16 j. 1/2	18 j. 1/2	1,20 (18) (**)	1,29 (24)	0,60	1,29	218	20	216	30	304 [11] (***)
17 »	19 »	1,77 (18)	2,26 (19)	0,73	1,97	210	31	253	36	334 [10]
18 »	20 »	2,64 (15)	3,38 (20)	1,15	2,35	221	28	276	14	317 [9]
19 »	21 »	4,17 (15)	4,42 (10)	1,44	2,65	253	43	344	17	316 [8]

(*) Nous avons corrigé le poids des embryons décapités en le multipliant par le rapport $\frac{\text{poids du corps entier}}{\text{poids du corps sans tête}}$ obtenu chez les témoins.

(**) Nombre d'embryons utilisés ( ).

(***) Nombre de portées utilisées [ ].

D'autre part, l'élévation du taux d'acide ascorbique dans les surrénales d'embryons normaux commence à se produire entre 18 jours et demi et 19 jours et demi ([1]). L'hypophyse fœtale semble donc nécessaire à l'augmentation de la teneur en acide ascorbique des surrénales à partir de 18 jours et demi.

J. F. Case ([7]), ([8]) a trouvé des faits comparables chez l'embryon de Poulet. L'hypophyse exercerait son action sur le taux d'acide ascorbique surrénalien au plus tard à 13 jours d'incubation.

([1]) A. Cohen, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 166.
([2]) A. Cohen, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1917.
([3]) A. Jost, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 322.
([4]) J. H. Roe et C. A. Kuether, *J. Biologic. Chem.*, 147, 1943, p. 399.
([5]) A. Jost, *Bull. Soc. Royale Belge Gyn. et Obst.*, 27, 1957, p. 1.
([6]) L. Picon, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1104.
([7]) J. F. Case, *Anat. Rec.*, 109, 1951, p. 277.
([8]) J. F. Case, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 1952, p. 147.

(Laboratoire de Physiologie comparée de la Faculté des Sciences.)

NUTRITION. — *Études de la lipémie du Lapin et des facteurs qui la conditionnent. Variations des divers constituants chez un même animal et d'un animal à l'autre. Influence du sexe.* Note de MM. **Théophile Cahn** et **Jacques Houget**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez un lapin dans un état alimentaire identique tous les composés lipidiques du plasma ont une marge de variation importante, plus accusée pour les glycérides, phospholipides, esters de cholestérol, plus faible pour le phosphore lipidique et le cholestérol libre. D'un animal à l'autre les différences sont plus importantes. Les femelles ont des teneurs plus élevées en phospholipides et en esters de cholestérol.

L'étude de la lipémie du Lapin a été effectuée sur des animaux adultes de 3 à 4,8 kg de race pure, race Zoo, que nous élevons au laboratoire depuis plus de 10 ans. Les animaux reçoivent entre 11 h et midi une ration constante composée d'avoine, de luzerne sèche et de choux représentant 500 Cal. En général ils absorbent la plus grande partie de ces aliments dans les huit premières heures, il est exceptionnel qu'il leur reste de la nourriture le lendemain matin. Les prises de sang, dont nous donnons ici le résultat d'analyse, ont été faites entre 11 h et midi, juste avant de donner la ration du jour, elles correspondent donc à un état « post-absorptif » des animaux. Les microméthodes que nous avons utilisées (1) nous permettent d'effectuer tous les dosages en double sur une prise de plasma de moins de 1 ml, soit un prélèvement de 2,5 ml de sang environ par ponction de la veine marginale de l'oreille. Nous avons déterminé l'ensemble des acides gras estérifiés, les acides gras des glycérides, des phosphatides, des esters de cholestérol, le cholestérol libre et le phosphore lipidique.

Avant d'entreprendre l'étude des facteurs, en particulier hormonaux, qui conditionnent la valeur de la lipémie nous avons déterminé plusieurs fois la valeur des divers constituants lipidiques chez des animaux normaux mâles et femelles dans l'état post-absorptif de façon à connaître les marges de variation chez un même animal et d'un animal à l'autre. En effet, nos analyses antérieures, faites avec des macrométhodes exigeant le sacrifice de l'animal, nous avaient déjà montré le fait bien connu (2), (3), (4) de fortes différences existant entre des individus aussi semblables que possible et partant l'imprécision de résultats basés sur des valeurs moyennes.

A titre d'exemple nous donnons dans le tableau I les valeurs des divers constituants lipidiques chez deux lapins, un mâle et une femelle, valeurs déterminées un certain nombre de fois au cours d'une année. On est tout de suite frappé par les valeurs beaucoup plus fortes de tous les constituants chez la femelle et nous y reviendrons un peu plus loin. Chez le même animal presque tous les composés lipidiques peuvent rester à des concentrations assez voisines pendant des périodes plus ou moins longues mais aucun n'échappe à des variations très amples dont nous ignorons complè-

tement la cause; on ne voit aucune variation systématique avec la saison; pourtant pendant les fortes chaleurs nous avons observé une importante augmentation portant principalement sur les glycérides. Nous avons retrouvé les mêmes faits sur tous les autres animaux que nous avons

TABLEAU I.

Taux des divers constituants lipidiques du plasma de deux lapins en microéquivalents pour 100 g.

		Acides gras.						
N°.	Date.	Totaux.	Glycérides.	Phospholipides.	Esters de cholestérol.	Cholestérol libre.	Phosphore lipidique.	(*).
174 ♂	Juillet 1958...	231	86	113	32	18	57	1,98
	Oct. » ...	246	117	99	30	18	52	1,90
	Oct. » ...	259	132	93	34	23	53	1,76
	Nov. » ...	236	84	125	27	15	52	2,40
	Janvier 1959...	228	112	87	30	16	46	1,89
172 ♀	Juin 1958...	492	180	230	83	51	123	1,87
	Juillet » ...	330	158	132	40	27	78	1,70
	Sept. » ...	532	192	237	103	60	139	1,70
	Oct. » ...	597	160	289	147	73	140	2,06
	Nov. » ...	465	81	254	130	57	137	1,86
	Janvier 1959...	440	123	217	100	48	120	1,81

(*) Acide gras phospholipides/Phosphore lipidique.

longuement étudiés : concentrations assez stables des constituants lipidiques avec de temps à autre variations prononcées de l'un ou de l'autre ou de tous les constituants. Pour éviter les répétitions nous nous contentons de donner dans le tableau II les moyennes des valeurs obtenues sur quatre mâles et deux femelles.

TABLEAU II.

Taux moyen des constituants lipidiques du plasma de différents lapins en microéquivalents pour 100 g

(entre parenthèses, marge de variation moyenne en pour-cent).

	Acides gras.					
N°.	Totaux.	Glycérides.	Phospholipides.	Esters cholestérol.	Cholestérol libre.	Phosphore lipidique.
174 ♂........	224 (15)	104 (18)	91 (27)	29 (16)	18 (17)	50 (12)
178 ♂........	304 (14)	122 (29)	139 (17)	41 (20)	25 (12)	70 (9)
152 ♂........	358 (9)	136 (30)	174 (9)	48 (23)	30 (13)	86 (13)
202 ♂........	434 (12)	244 (22)	160 (2)	29 (21)	28 (8)	76 (9)
Moyenne...	330	151	141	37	25	71
172 ♀........	464 (18)	151 (24)	207 (29)	106 (31)	55 (29)	125 (17)
187 ♀........	559 (16)	206 (47)	250 (18)	103 (18)	61 (7)	131 (10)
Moyenne...	512	178	229	105	58	128

On voit d'abord que les valeurs moyennes sont souvent très différentes d'un animal à l'autre et les différences seraient encore plus accusées entre les valeurs individuelles obtenues un certain jour. On voit aussi que les moyennes calculées sur tous les résultats obtenus (en séparant celles des mâles et des femelles) ne donnent qu'une représentation bien infidèle de ce qu'est la lipémie d'un animal donné. Ce tableau montre encore que la distinction fondamentale entre mâles et femelles que laissait prévoir le tableau I est en fait moins absolu puisque certains mâles peuvent avoir des lipémies globales qui se rapprochent singulièrement de celles des femelles. Pourtant en entrant dans le détail on constate que la teneur en phospholipides, en esters de cholestérol et en cholestérol libre est toujours nettement plus faible chez les mâles : cette différence doit être attribuée aux hormones sexuelles, bien qu'on ne leur reconnaisse pas beaucoup d'influence sur la lipémie des Mammifères.

Nous avons indiqué entre parenthèses dans le tableau II les marges de variation moyenne des constituants calculées d'après les écarts constatés chez chaque animal. On voit qu'elles sont partout très importantes; elles paraissent les plus fortes pour les glycérides et les plus faibles pour le cholestérol libre et le phosphore lipidique. On remarque que les marges pour les acides gras des phospholipides sont toujours très différentes de celles du phosphore lipidique montrant que le bloc de ces constituants peut changer de composition et transporter ainsi plus ou moins d'acides gras.

TABLEAU III.

Pourcentage moyen de répartition des acides gras du plasma entre les divers constituants.

Nos des lapins...	174.	178.	152.	202.	172.	187.
Glycérides...........	47	40	38	56	33	36
Phospholipides.......	40	46	49	37	44	45
Esters cholestérol.....	13	14	13	7	23	19

La répartition moyenne des acides gras entre les divers constituants : glycérides, phospholipides, esters de cholestérol ne varie pas beaucoup d'un animal à l'autre : le tableau III qui donne ces pourcentages montre que les glycérides constituent une forme de transport majeure : ils sont souvent, surtout chez les mâles, aussi importants que les phospholipides; les esters de cholestérol viennent bien loin derrière, sauf chez les femelles où environ 1/5e des acides gras sont transportés dans le plasma sous cette forme.

(1) J. HOUGET et G. BOUTOU, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1663.
(2) E. F. TERROINE, *J. Physiol. Pathol. gén.*, 16, 1914, p. 212.
(3) E. M. BOYD, *J. biol. Chem.*, 110, 1935, p. 61.
(4) G. SCHAEFFER et A. POLLACK, *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1938, p. 1295.

(*Institut de Biologie physicochimique, Laboratoire de Physiologie, 13, rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

BIOLOGIE. — *Les manifestations de l'adénosinetriphosphatase dans les premiers stades embryonnaires des Mammifères.* Note (*) de M. **Albert Dalcq**, présentée par M. Robert Courrier.

La déphosphorylation de l'ATP en milieu alcalin est produite par une enzyme corticale diffusible, surtout active entre les cellules, par les mitochondries (action faible), par divers constituants nucléaires. La technique adoptée révèle dans les œufs normaux comme dans les incubés un champ à la fois cortical (granulaire) et profond (d'allure diffuse), manifestations frappantes de l'organisation symétrique bilatérale de l'œuf jeune.

Les indications de H. A. Padykula et E. Herman [1] ont été adaptées à l'étude de la déphosphorylation de l'adénosine triphosphate (ATP) dans les œufs de Rat et de Souris. Les incubations ont été faites à pH 9,4 dans le tampon au véronal et $CaCl_2$ additionné de cystéine (activateur) et d'ATP, les témoins étant cultivés soit dans le même substrat sans ATP, soit dans le milieu de Locke. Les réactions ont été entièrement effectuées sur les œufs libres, le montage *in toto* n'intervenant qu'à la fin. En combinant l'examen direct des œufs (en lumière transmise et sur fond noir) avec la révélation des radicaux phosphates libres par le v. Kossa-Barger appliqué après fixation brève au milieu de Locke formolé, deux manifestations sont apparues, l'une surtout exocellulaire, l'autre intracellulaire.

1° *En présence d'ATP et de cystéine* les œufs, qu'ils soient congelés, fixés au formol ou frais, forment *de novo* des vésicules subcorticales qui engendrent à la surface un précipité de $(PO_4)_2 Ca_3$. Cette réaction est immédiate pour les œufs fécondés de Souris, plus lente pour les oocytes et plus encore pour les œufs de Rat. La localisation et l'importance de ce précipité extracellulaire sont influencées par la polarité de l'œuf, par son organisation symétrique bilatérale, par l'orientation des sillons (*fig.* A). Au niveau de ceux-ci, le plasmolemme dessine des plis parallèles, même après fixation. Le précipité déborde bientôt la membrane et s'étend au milieu ambiant, en dessinant un champ sur le fond du récipient. Cette réaction superficielle est inhibée au moins partiellement, et de façon réversible, par le Salyrgane.

En présence de cystéine seule, le même processus se produit tardivement (45 mn à 37°), comme si le cortex ne contenait pas seulement une ATP-ase ou une apyrase mais aussi, séparément, de l'ATP (ou de l'ADP), la cystéine suffisant à provoquer leur interaction (*fig.* D).

2° Les réactions intracellulaires nécessitent une technique attentive : substrats fraîchement préparés, incubation directe de l'œuf vivant, sensibilisation de la méthode de v. Kossa-Barger.

Celle-ci révèle électivement les phosphates libres mais pour réduire la perte de ces radicaux, il y a avantage à soumettre les œufs, avant leur fixation, à un bain préalable de $\pm$ 20 s dans du $NO_3 Ag$ 1/200. Le $(PO_4)_2 Ca_3$ présent est ainsi directement transformé en $PO_4 Ag_3$. Cette manœuvre,

qui exige un temps intermédiaire dans du Ca $(OH)_2$ dilué, ne compromet nullement la fixation, bien au contraire. Grâce à cette amélioration technique, trois ordres de manifestations peuvent être constatées :

A. Les œufs normaux possèdent une couche subcorticale de granules positifs dessinant un champ qui peut être suivi de l'œuf fécondé au stade VIII et au-delà. La partie la plus dense de ce champ répond à la région dorsale, c'est-à-dire embryogène, de l'œuf, dont l'organisation symétrique bilatérale [2] se trouve ainsi rendue particulièrement évidente. Le cytoplasme entouré par la partie maximale du champ subit aussi une imprégnation spéciale par l'argent, mais c'est une réaction diffuse (*fig.* B).

Occasionnellement, on décèle encore une réaction dans les nucléoles, sur les membranes nucléaires, sur la paroi des « vacuoles » dues à la résorption de nucléoles expulsés. Ces manifestations sporadiques semblent bien répondre à des libérations fonctionnelles de groupes phosphates en des sièges où, comme on va le voir, des incubations appropriées intensifient ces mêmes processus.

B. Les œufs incubés de 15 à 45 mn (37° C) dans l'ATP et la cystéine montrent, outre les aspects A, trois localisations de l'ATP-ase :

a. dans les mitochondries, sous cette réserve que la réaction n'est intense que dans les oocytes de Rat;

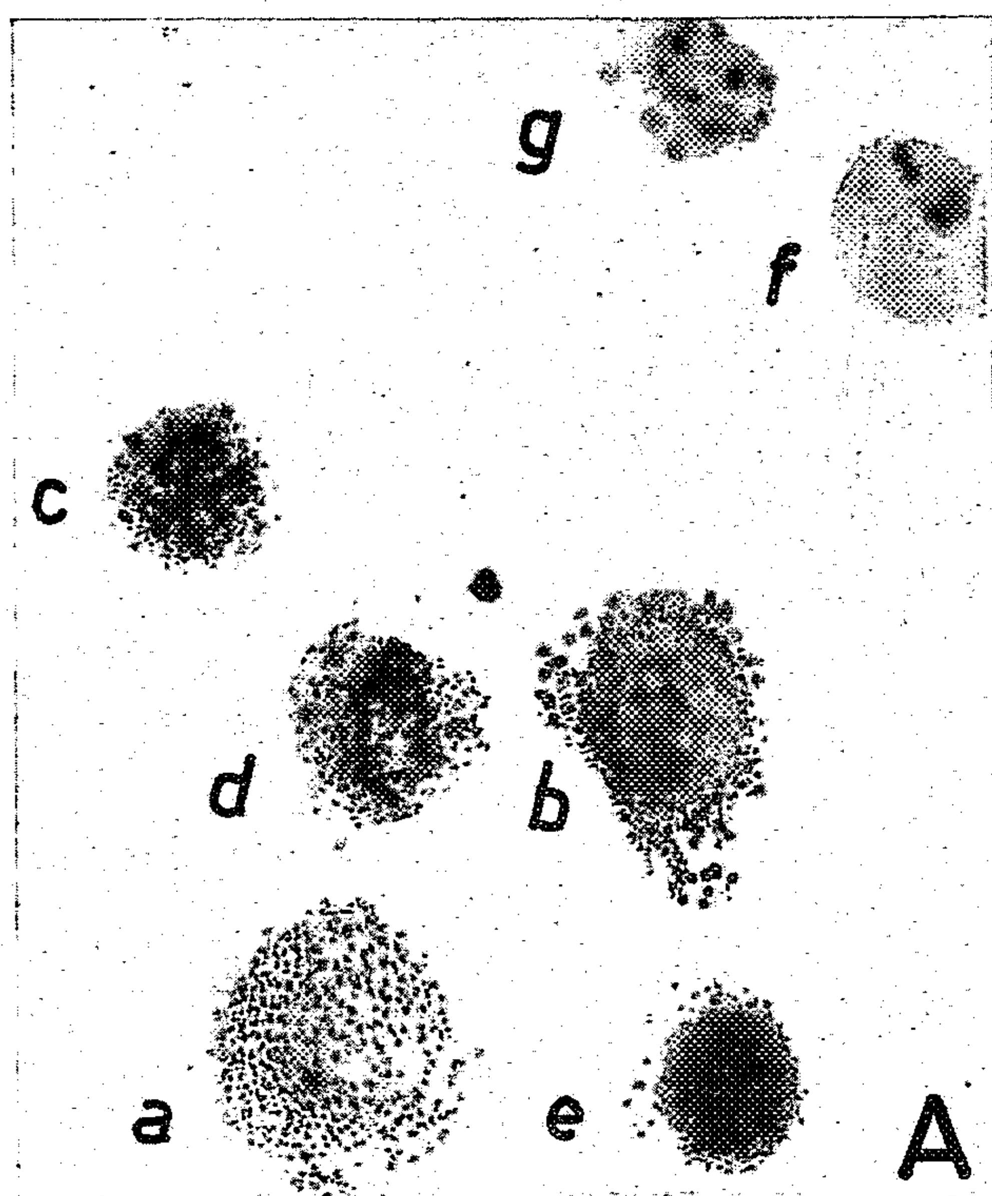
EXPLICATION DE LA PLANCHE.

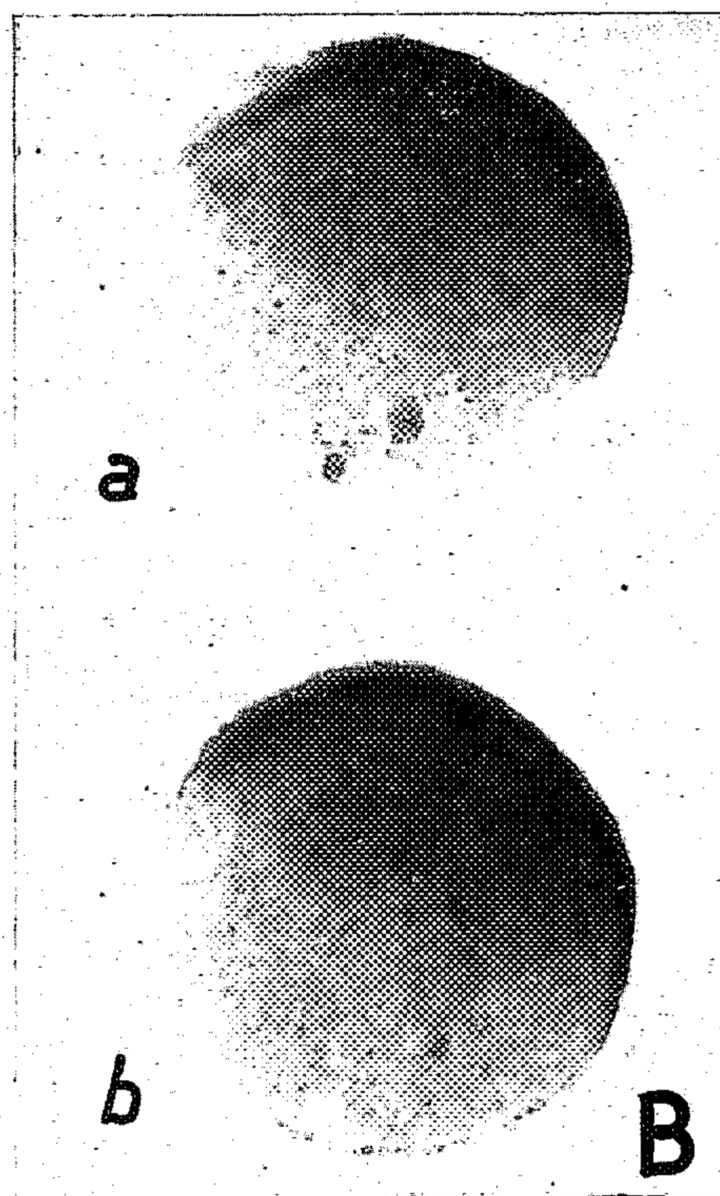
Fig. A. — Manifestations de l'ATP-ase corticale chez la Souris. Trois oocytes ovariens et quatre morulas fixés au milieu de Locke formolé puis répartis en deux lots. Les oocytes *a* et *b* et les morulas *c*, *d*, *e* ont été incubés quelques minutes en présence de cystéine et d'ATP; l'oocyte *f* et la morula *g* ont été incubés en présence de cystéine seule. v. Kossa avec légère coloration à l'hémalun. En *a* et *b*, précipité argentique péricellulaire; dans l'oocyte *a*, la tache germinative définit l'axe de polarité, à gauche duquel le précipité est plus abondant; témoin *f*, négatif. En *c*, *d*, *e*, précipité périmorulaire dessinant (sauf en *e*, opaque) le damier des sillons; témoin *g* négatif.

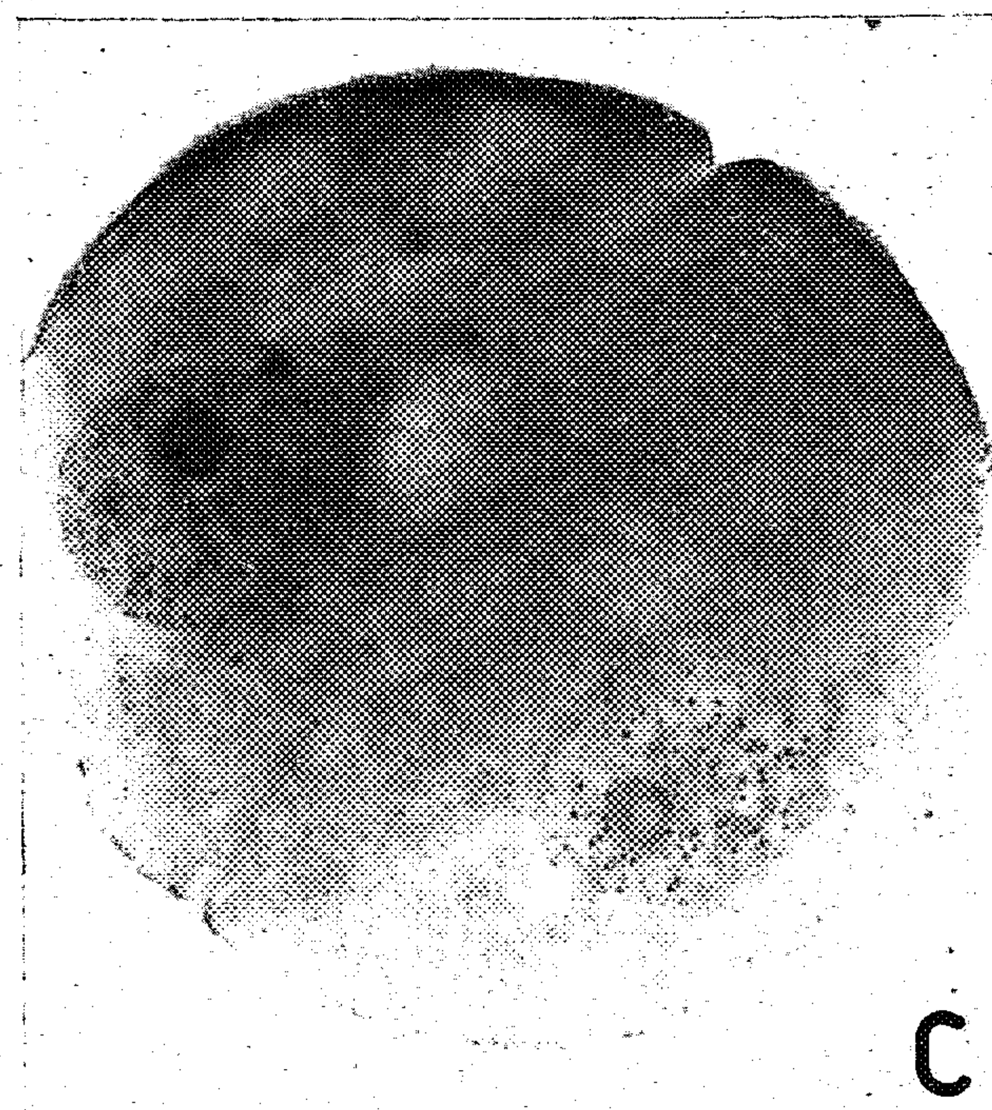
Fig. B. — Champ cortical et plasme diffus révélés par le seul traitement « préalable » au NO_3Ag (*cf.* 2°) suivi de fixation et du v. Kossa. Légère coloration à l'hémalun. *a*, œuf resté vierge, avec son globule polaire et le deuxième fuseau de maturation; *b*, œuf fécondé avec les pronucléi. Champ granulaire cortical et plasme à réaction diffuse en haut et à droite de chaque œuf.

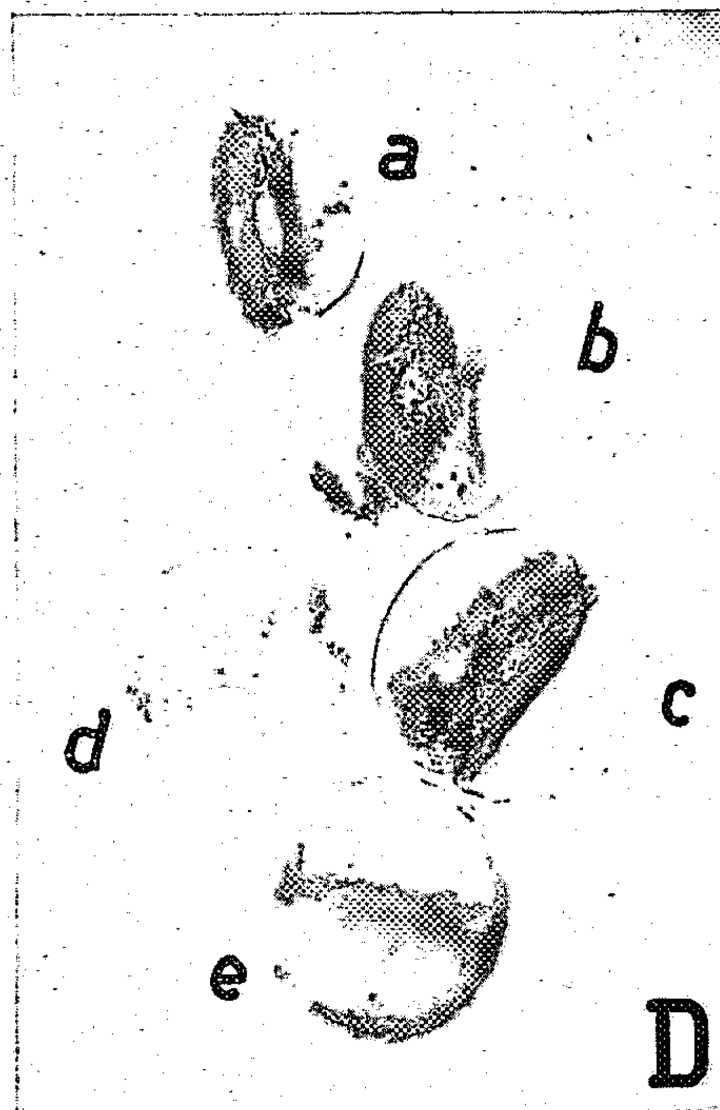
Fig. C. — Réaction intranucléaire, après incubation, à l'approche de la division. Œuf de Rat en imminence de deuxième cinèse incubé 30 mn à 37° dans le substrat complet (ATP et cystéine présents), puis traité par NO_3Ag « préalable », fixé, v. Kossa. Dans le cytoplasme, champ cortical et réaction diffuse, comme dans les témoins non incubés. Dans chaque noyau, files de grains d'Ag raccordées à une capsule périnucléolaire.

Fig. D. — Comparaison des effets d'une incubation prolongée (45 mn) dans le substrat complet et dans la cystéine seule. Cinq œufs de Rat dont *a*, *b* et *c* incubés dans ATP et cystéine, *d* et *e* dans la cystéine seule. Dans *a*, *b*, *c*, forte réaction péricellulaire dans les sillons. Dans *d* et *e*, léger précipité pulvérulent, également entre les blastomères. Dans les œufs *a*, *b*, *c*, l'examen à fort grossissement révèle aussi une réaction dans les mitochondries et les vésicules intranucléolaires.


g
f
c
d
b
a
e
A


a
b
B


C


a
b
c
d
e
D

b. pendant les premières intercinèses, où l'évolution des nucléoles est si active, c'est dans les vacuoles intranucléolaires, dans la couche externe des nucléoles, au niveau des membranes nucléaires ou encore dans les amas ou vacuoles provenant des nucléoles expulsés;

c. à l'approche de la cinèse, c'est dans le nucléoplasme, au niveau de grains qui s'accroissent en s'orientant selon des tracés suggérant une relation avec les chromosomes (*fig.* C); toutefois, ceux-ci ne deviennent pas positifs à la métaphase; le fuseau, également négatif, subit plutôt une dislocation.

C. Après incubation de même durée dans la cystéine seule, on peut observer :

a. une réaction positive dans les têtes des spermatozoïdes accessoires du Rat, apparemment au niveau de fins granules périnucléaires;

b. une réaction de moyenne intensité dans les chromosomes métaphasiques tandis que l'édifice fusorial, maintenu intact, ne réagit pas.

Conclusion. — Aux stades étudiés, une ou plusieurs ATP-ases (ou apyrases ?) alcalines se trouvent dans les œufs de Mammifères. Elles paraissent être élaborées, d'une part dans les noyaux, particulièrement par les vésicules intranucléolaires, et accessoirement dans les mitochondries. L'enzyme n'est pas décelable à l'état diffus dans le cytoplasme, non plus que dans l'appareil achromatique. En revanche, elle s'accumule dans le cortex, surtout sur les versants des sillons, où des aspects de contraction ont été notés. Il n'est pas exclu que les activités nucléaires engendrent une lyo-enzyme émise par bouffées et se fixant dans la couche corticale. Ces recherches ont par surcroît révélé l'existence de radicaux phosphates de source inconnue liés, d'une part à des granules dessinant un champ cortical symétrisé, d'autre part au cytoplasme sous-jacent. Ce champ influence diverses activités atépasiques, notamment celles exercées par le cortex sur l'ATP extérieur. Ces signes, bien que discrets, sont révélateurs d'une relation dynamique entre les processus de déphosphorylation et l'organisation morphogénétique du germe.

(*) Séance du 9 décembre 1959.

(1) *J. Histoch. et Cytochem.*, 3, 1955, p. 170-183.

(2) DALCQ, *Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch.*, série C, 54, 1951, p. 351-372 et 469-479 (*voir* p. 461 et suiv.).

(*Université de Bruxelles,
Laboratoire d'Embryologie humaine de la Faculté de Médecine.*)

BIOLOGIE. — *Culture* in vitro *de blastèmes de régénération de Planaires.* Note de M[lle] **Catherine Sengel**, présentée par M. Robert Courrier.

Grâce à une technique de culture d'organes *in vitro*, on a pu obtenir la différenciation de blastèmes de régénération de Planaires isolés de l'organisme. Les blastèmes antérieurs donnent des têtes, les blastèmes postérieurs associés aux blastèmes antérieurs reconstituent de petites Planaires complètes.

Ét. Wolff et F. Dubois [1] ont montré l'existence, chez les Planaires, de cellules spéciales migratrices, les néoblastes. Après une amputation, ces cellules affluent vers la surface de section et vont constituer le jeune blastème de régénération. Les néoblastes ont des caractères embryonnaires, ce sont des cellules indifférenciées, totipotentes, à grande activité mitotique. Nous avons tenté de cultiver *in vitro* les jeunes blastèmes encore indifférenciés de la Planaire *Dugesia lugubris*, en utilisant la méthode de culture *in vitro* mise au point par Ét. Wolff et K. Haffen [2], et à laquelle nous avons apporté de légères modifications. Ainsi nous avons pu étudier le destin *in vitro* de ces véritables « ébauches embryonnaires » que sont en quelque sorte les blastèmes de régénération.

Ce travail a été fait au double point de vue de la survie et de la différenciation.

On ampute les Planaires de l'espèce *Dugesia lugubris*, soit de la région céphalique, comprenant les yeux et le cerveau, soit de la région caudale, en arrière de l'orifice génital, afin d'obtenir des bourgeons de régénération. Ces bourgeons sont donc de deux sortes : blastèmes antérieurs (futures têtes), d'une part, et blastèmes postérieurs (futures queues), d'autre part. Ils sont prélevés 2 à 3 jours après l'opération; ils sont encore indifférenciés, dépourvus de pigment et translucides. Au microscope, on voit qu'ils sont constitués de cellules toutes identiques. Puis ils sont déposés sur un milieu de culture nutritif solide, composé de 5 parties de gélose à 1 °/₀ dans la solution de Holtfreter, 4 parties de solution de Holtfreter additionnée de glucose à 1 °/₀₀, et 3 parties d'extrait d'embryon de Poulet de 9 jours dilué à 50 % dans la solution de Holtfreter. Dans certains cas, nous avons enrichi le milieu en y ajoutant une solution de plusieurs acides aminés.

Plusieurs précautions ont été prises pour l'asepsie des cultures : comme l'a fait M. Murray [3], nous exposons les Planaires, avant le prélèvement des bourgeons, pendant 4 à 5 mn aux rayons ultraviolets. Les blastèmes sont ensuite rincés dans de l'eau stérile additionnée de pénicilline. Les milieux de culture contiennent aussi de la pénicilline.

Des expériences de deux types ont été faites :

— culture de bourgeons de têtes et de queues isolés;

— culture d'associations de 2, 3 et 4 bourgeons de têtes et de queues.

1. Bourgeons isolés. — Après 24 h de culture à 18-20° C, les bourgeons se sont parfaitement cicatrisés. Ce sont d'abord de petits nodules plus ou moins sphériques, qui s'aplatissent ensuite et prennent la forme d'une lentille bien ronde. La survie moyenne des explants est de 10 à 15 jours. Toutefois, certaines cultures ont pu être prolongées jusqu'à 3-4 semaines. Nous n'avons pas observé de croissance notable. Par contre, les blastèmes sont capables de se différencier en culture. Nous avons remarqué trois types de différenciations :

— pigmentation progressive des blastèmes à partir du 3e jour;

— apparition de muscles, décelables dès le 4e ou le 5e jour, grâce aux mouvements des bourgeons. Leur existence est confirmée par l'histologie;

— dans les blastèmes antérieurs (têtes présomptives), formation d'un ou de deux yeux. Les yeux se différencient 8 à 15 jours après la mise en culture. Ce délai est nettement plus long que le délai d'apparition des yeux *in vivo* (6 jours).

L'examen histologique montre l'existence d'un cerveau différencié chez tous les explants, porteurs d'yeux, qui ont été coupés et colorés;

— dans les bourgeons postérieurs (queues présomptives) nous n'avons jamais observé la différenciation d'yeux ni de cerveau.

2. Culture d'associations de plusieurs bourgeons. — Nous accolons deux ou plusieurs bourgeons par leurs surfaces de section, puis nous cultivons ces associations de la même façon que les bourgeons isolés. Les divers éléments fusionnent parfaitement et l'ensemble est cicatrisé après 24 h. Nous avons réalisé les associations suivantes :

— deux, trois ou quatre blastèmes céphaliques;

— deux, trois ou quatre blastèmes caudaux;

— un blastème céphalique avec un ou deux blastèmes caudaux.

a. Associations de blastèmes céphaliques. — On obtient une tête circulaire en forme de lentille, avec des yeux en surnombre.

b. Associations de blastèmes caudaux. — On obtient un ensemble arrondi. Il n'y a jamais d'yeux.

c. Associations de blastèmes de têtes et de queues. — Outre les différenciations habituelles — pigment, muscles, yeux dans la partie céphalique présomptive de l'association — on observe un changement de forme. D'abord de forme irrégulière, puis arrondi (3e jour), l'ensemble s'allonge dans le sens céphalo-caudal entre le 4e et le 6e jour. Il finit par acquérir l'aspect d'une très petite Planaire. Entre le 10e et le 15e jour, un pharynx se différencie dans la partie médiane (10 cas sur 32). Dans certains cas où un pharynx était présent, nous avons pu voir par transparence une ébauche de tube digestif. Il est à noter que, dans les associations en culture, le pharynx apparaît 3 à 4 jours après les yeux, alors que *in vivo* les yeux et le pharynx se forment presque simultanément dans un blastème de régénération.

Nos résultats démontrent, d'une part que la survie et la différenciation de blastèmes de régénération, isolés de l'organisme qui leur a donné naissance, sont possibles; d'autre part, que les blastèmes de régénération indifférenciés et très jeunes sont déjà déterminés : les blastèmes céphaliques donnent des têtes, les blastèmes caudaux donnent des queues. La réunion des deux éléments donne une petite Planaire pourvue de ses principaux organes.

(1) Ét. Wolff et F. Dubois, *C. R. Soc. Biol.*, 141, nº 903, 1947, p. 17-18.
(2) Ét. Wolff et K. Haffen, *Tex. Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
(3) M. Murray, *J. Exp. Zool.*, 47, 1927, p. 467.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C.N.R.S.)

BIOLOGIE. — *Régénération des membres chez l'Axolotl adulte, aux dépens de greffes embryonnaires.* Note de Mme **Lieba Lazard**, présentée par M. Robert Courrier.

Un membre d'Axolotl, dont la régénération spontanée a été inhibée par les rayons X, est capable de se régénérer à nouveau si on lui greffe des tissus embryonnaires de stades et de territoires variés.

La régénération dans un organisme adulte est un phénomène dont les analogies avec le développement embryonnaire sont frappantes et bien connues. Les membres de tous les jeunes Amphibiens possèdent cette propriété remarquable. Mais ils la perdent spontanément, au cours de l'ontogenèse, chez la Grenouille postmétamorphique. Chez les Urodèles, où elle subsiste normalement à l'état adulte, elle peut être inhibée expérimentalement, par exemple par irradiations aux rayons X. Il est tentant de restituer au moignon de membre cette capacité perdue en lui fournissant un matériel cellulaire susceptible de donner naissance à un blastème, c'est-à-dire à un amas de cellules indifférenciées et pluripotentes. Le tissu embryonnaire semble une source particulièrement favorable.

Chez la Grenouille postmétamorphique, S. M. Rose et N. Gidge ([1]), puis T. Malinin et J. D. Deck ([2]), par des greffes de tissus embryonnaires et larvaires, ont obtenu des régénérations partielles de membres. Ces derniers auteurs n'ont pu conclure si le régénérat provient des tissus greffés ou des tissus de la base stimulés par les greffons.

Chez l'Axolotl adulte, dont la régénération spontanée a été inhibée par l'irradiation des membres, nous avions obtenu des régénérats par des greffes de tissus adultes variés ([3]). Dans la présente Note, nous exposons les résultats d'une première série de greffes embryonnaires. Dans les conditions de notre expérience, les régénérats ne pouvaient provenir que des greffons.

Nous avons utilisé des Axolotls pigmentés, de 15 cm environ de longueur moyenne. Les deux membres postérieurs sont irradiés en totalité aux rayons X, à la dose globale de 5 000 r. Le membre gauche reçoit les greffes embryonnaires, le membre droit est pris comme témoin. L'amputation simultanée des deux pattes est effectuée 2 à 4 semaines après la greffe. Les tissus greffés restent dans le moignon et affleurent à la surface d'amputation. Les greffons sont prélevés sur des embryons pigmentés, provenant d'une ponte obtenue par croisement d'une femelle blanche avec un mâle noir.

L'âge des donneurs varie du stade 8 de Harrison (début de gastrulation) au stade 29 (bourgeon caudal avancé). Les territoires prélevés seront précisés plus loin, en même temps que les résultats. Les transplants sont glissés sous la peau du membre hôte, par une fente pratiquée au niveau

du zeugopode. Les lèvres de la plaie sont maintenues fermées par une ligature lâche autour du membre.

Au total, 28 animaux ont été opérés. Aucune patte témoin n'a régénéré; 11 pattes greffées se sont cicatrisées sans régénérer; 11 autres ont donné lieu à la croissance de filaments, bourgeons ou cônes de petite taille, mais qui ont régressé assez tôt, sans accomplir de régénération significative; 6 enfin ont donné naissance à des régénérats de taille importante. La faiblesse numérique des résultats obtenus est certainement due en grande partie à l'imperfection technique de la méthode et à sa délicatesse. Toutes les transplantations sont effectuées entièrement dans l'eau. La taille très réduite des greffons par rapport à la base, leur légèreté, leur fragilité, leur faible cohésion, rendent le transport et l'introduction difficiles. Une partie importante du matériel cellulaire, difficilement appréciable du point de vue qualitatif, est perdue par dispersion dans le milieu et écrasement lors de la fermeture de la plaie. Sauf dans le troisième cas, qui semble très particulier, les régénérats poussent en 2 à 3 mois, ce qui est un délai normal.

Voici les résultats obtenus dans les six cas, que nous présentons dans l'ordre d'âge croissant des greffons :

1° *greffon :* ectoderme et mésoderme de gastrula jeune; *régénérat* fortement pigmenté, articulation très accentuée du genou, extrémité en palette trilobée, orientation à peu près normale;

2° *greffon :* ectoderme et mésoderme de gastrula jeune; *régénérat* pigmenté faiblement, aspect translucide des tissus, orientation anormale de la patte, extrémité à trois doigts;

3° *greffon :* semi-neurula fendue dans le sens longitudinal; *régénérat* précoce, de forme monstrueuse, qui subit une régression brutale 7 semaines après l'amputation.

4° *greffon :* deux bourgeons de membre du stade bourgeon caudal jeune; *régénérat* bourgeonnant d'abord anarchiquement. Après régression partielle, on obtient une patte à cinq doigts de disposition anormale. L'aspect des tissus et l'orientation générale rappellent ceux du cas n° 2. Après 4 mois, la patte régresse brutalement en quelques jours.

5° *greffon :* deux bourgeons de membre du stade bourgeon caudal; *régénérat* en éperon pointu, très pigmenté.

6° *greffon :* quatre bourgeons de membre du stade bourgeon caudal âgé; *régénérat* à cinq doigts, paume en l'air, orientation générale de la patte très anormale, aspect translucide et faiblement pigmenté.

Plusieurs faits nous ont frappée :

— l'apparence embryonnaire de quatre des régénérats : transparence des tissus, pigmentation très différente des tissus adultes environnants;

— l'orientation anormale des pattes obtenues : celles-ci semblent pousser d'une façon relativement indépendante de la base, bien qu'elles complètent toujours les parties manquantes;

— La résorption brutale, qui intervient assez tardivement et s'accomplit très vite, pour deux des régénérats; il faut rapprocher ce fait des tentatives avortées de régénération signalées plus haut, que nous avons considérées comme négatives.

Ce dernier phénomène rappelle les résultats obtenus à la suite de greffes hétéroplastiques embryonnaires (4), (5), où des régressions spectaculaires interviennent après un certain délai, correspondant sans doute à l'apparition de protéines à propriétés antigéniques. L'incompatibilité, dans les cas que nous décrivons, serait due à l'âge très différent des tissus du régénérat et de la base. Elle confirme, avec les autres faits signalés, l'origine entièrement embryonnaire du régénérat. L'action morphogène de la base se manifeste par la régulation du matériel greffé. Dans le cas de greffes d'ectomésoderme de gastrula, il y a régulation des excédents, la potentialité des greffons étant bien supérieure aux structures réalisées. Dans le cas de greffes de bourgeons de membre, on obtient deux pattes *postérieures* à cinq doigts, alors que les bourgeons sont en principe déterminés en tant que membres *antérieurs* au stade du prélèvement.

(1) S. M. Rose et N. Gidge, *J. Exp. Zool.*, 97, 1944, p. 71.
(2) T. Malinin et J. D. Deck, *J. Exp. Zool.*, 139, 1958, p. 307-327.
(3) L. Lazard, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 468 et 1819.
(4) H. J. Anton, *Roux'Arch. Entw. Mech.*, 149, 1956, p. 26-44.
(5) N. Farinella-Ferruzza, *Acta Embr. Morph. Exp.*, 1, 1957, p. 171-187.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

GÉNÉTIQUE. — *L'évolution des races et la séro-anthropologie.* Note de M. **Jacques Ruffié**, transmise par M. Albert Vandel.

Jusqu'à ces dernières années, on considérait les facteurs sanguins comme des caractères génétiques fondamentaux indifférents. La répartition des groupes sanguins, caractères ancestraux très anciens, au sein d'une population donnée n'aurait été que le résultat de la transmission de ces facteurs au cours des générations dans les lignées familiales composant cette population. Ainsi, le « tableau sérologique » actuel de toute population correspondrait assez exactement au « tableau sérologique » de la race primitive (ou des mélanges de races primitives) dont la population actuelle serait issue; dans le cas d'une population stable et relativement isolée, les changements intervenus au cours des générations seraient de faible amplitude et conditionnés seulement par le départ de quelques individus appartenant à cette population ou l'apport d'éléments nouveaux venant des populations voisines. Mais ces échanges seraient toujours de faible importance et incapables d'entraîner une variation notable de la composition génétique de la population étudiée.

Cette conception « statique » de la race doit actuellement être révisée. On peut penser aujourd'hui que les facteurs sérologiques ne sont pas indifférents, mais possèdent un certain degré de « valeur adaptative ». Cela est vrai pour un très grand nombre de caractères génétiques fondamentaux. Il est probable que les groupes sanguins n'échappent pas à cette règle.

La pléiotropie représente un phénomène très général en génétique; la plupart des mutations conditionnant, en dehors d'un caractère phénotypique principal, un certain nombre de caractères secondaires.

Les facteurs de groupe sanguin se rencontrent non seulement sur les hématies mais dans la plupart des cellules de l'organisme. Les substances groupales imprègnent tous les tissus et la plupart des humeurs; elles jouent sans doute un rôle précis dans le métabolisme cellulaire et contribuent ainsi à définir l'individualité biochimique de l'Homme. Celle-ci conditionne au moins en partie, les capacités réactionnelles de l'individu ou, en d'autres termes, ce que les médecins appelaient autrefois « le terrain ».

Il est maintenant bien acquis que le cancer de l'utérus chez la femme, et le cancer de l'estomac dans les deux sexes sont bien plus fréquents chez les sujets du groupe A. L'ulcère gastro-duodénal se rencontre surtout chez les sujets de groupe O [Beolchini et coll. (1), Serra (2), Beolchini et coll. (3), Lessa et Ruffié (4)].

Le fibrome utérin paraît lui aussi plus fréquent dans le groupe A [Lessa et Ruffié (4)]. Les sérologistes africains ont noté la plus grande fréquence de la lèpre chez les sujets Rhesus négatifs [Lessa (6)] qui seraient plus

réceptifs au bacille de Hansen que les sujets Rhesus positif. Il est probable que le diabète et l'anémie pernicieuse sont eux aussi liés à des groupes sanguins.

Par ailleurs Gingold et coll. ([6]) estiment que dans une population donnée, la fréquence des groupes sanguins O et A croît avec l'âge des classes étudiées.

Bien qu'aucune corrélation n'ait encore été mise en évidence entre les groupes et les psychopathies [Bédina ([7])], J. Gennevay et L. Bourdel ([8]), ([9]) ont estimé depuis longtemps qu'il y avait une certaine corrélation entre le groupe sanguin et le tempérament psychologique de l'individu; bien qu'il s'agisse là d'une psychologie purement intuitive, les arguments avancés par ces auteurs méritent d'être pris en considération. Ces études en sont encore à leur extrême début; mais elles permettent d'affirmer dès à présent, que le groupe sanguin entre dans la constitution génétique de la personnalité de l'individu, tant sur le plan physiologique (sensibilité à telle ou telle maladie) que psychologique.

S'il en est ainsi, les groupes sanguins doivent posséder une valeur adaptative et subir le jeu de la sélection naturelle. Les conditions de milieu (ou d' « environnement ») auront un caractère sélectif et favoriseront le développement de certains types sérologiques au détriment d'autres types. Les conditions mésologiques pouvant intervenir ici sont sans doute très complexes : elles doivent être à la fois d'ordre physique (climat géographique), biologique (faune, flore, cycle biologique qui conditionnent la nutrition de l'Homme), psychologique et social.

Toute variation importante de l'environnement risque donc, par le jeu de la sélection naturelle, d'entraîner peu à peu une modification du tableau sérologique de la population donnée.

Ces variations de milieu se produisent au cours d'une migration de la population (phénomène fréquent aux époques préhistoriques) ou spontanément chez les populations sédentaires, par évolution climatique, économique ou sociale.

C'est ainsi que sous l'effet d'une variation mésologique, certains gènes tendraient à disparaître.

Toutefois la sélection naturelle ne favoriserait pas dans tous les cas le développement de certains facteurs au profit d'autres qui seraient peu à peu éliminés. Il est possible en effet que l'hétérozygotie constitue parfois un caractère avantageux. Lorsque l'hétérozygotie constitue un avantage, elle favorise la persistance de certains gènes dans la population et assure par là une certaine stabilité de polymorphisme.

En conclusion, les groupes sanguins ne constituent pas des caractères génétiques neutres mais possèdent une certaine valeur adaptative. Leur répartition dans une population donnée sera donc conditionnée par deux séries de facteurs :

1° Le stock génique hérité de la race (ou des races) ancestrale et les

apports exogènes éventuels que reçoit cette population à partir de races voisines.

2° L'action sélective de l'environnement qui favorisera certains facteurs qui sous l'effet du hasard se trouvent constituer un avantage pour l'individu qui les porte (préadaptation génétique).

Or, dans tout milieu, les conditions mésologiques, tant physiques que biologiques ou sociales, évoluent à un moment ou à un autre. Le « tableau sérologique » présenté par les populations actuelles n'est pas resté fixé au cours des âges : il a dû évoluer selon ce double processus.

Caractères génétiques fondamentaux, il ne semble pas que les groupes sanguins aient pu échapper à la loi de la sélection naturelle.

C'est sous ce nouvel aspect dynamique qu'il convient de considérer désormais la séro-anthropologie.

(1) P. E. Beolchini, A. Cresseri, B. Demaria, G. Morganti, R. Peruzzotti et A. Serra, 2e *Symposium intern. de Génétique médicale*, Turin, 1957, p. 109.

(2) A. Serra, 2e *Symposium intern. de Génétique médicale*, Turin, 1957, p. 80.

(3) P. O. Beolchini, A. Cresseri, B. Demaria, G. Morganti, R. Peruzzotti et A. Serra, 2e *Symposium intern. de Génétique médicale*, Turin, 1957, p. 112.

(4) A. Lessa et J. Ruffié, *Sur la fréquence des groupes sanguins et de certaines maladies* (à paraître dans *C. R. Soc. Biologie de Toulouse*).

(5) N. Gingold, C. Cutcudache et St. Balan, *Le Sang*, 29, n° 4, 1958, p. 325.

(6) A. Lessa, *Premier colloque d'Hématologie africaine*, Lisbonne, septembre 1951.

(7) G. E. Bedina, 2e *Symposium intern. de Génétique médicale*, Turin, 1957, p. 226.

(8) J. Gennevay, *Revue de Psychologie des peuples*, 2, n° 2, 1947, p. 117-135.

(9) J. Gennevay, *Revue de Psychologie des peuples*, 6, n° 3, 1951, p. 271-282.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Lipides et substances choliniques de la levure.* Note de M. **Ernest Kahane**, Mmes **Marcelle Kahane** et **Colette Crouzet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Bien que les levures jouent un rôle important dans notre alimentation, en nature et surtout en participant à la fabrication du pain, des boissons fermentées et de certains fromages, leur importance diététique est encore souvent méconnue. L'emploi des levures *séchées*, qui s'ajoute à celui de nombreuses autres substances alimentaires présentées sous cette forme, pose le problème des modifications qui peuvent intervenir en cours de dessiccation.

Nous avons fait une enquête sur des échantillons de *Saccharomyces cerevisiæ* et de *Torula utilis* séchés industriellement. Dans certains cas, les échantillons ont été comparés au produit frais dont ils proviennent. Ont été dosés : l'extrait sec, l'extrait lipidique, le phosphore, l'azote et la choline de cet extrait, l'acidité totale, le pH, les acides gras libres, la choline totale, la choline libre, la choline hydrosoluble combinée (glycéryl-phosphoryl-choline), et l'acide choline-phosphorique. Plusieurs de ces déterminations sont faites par des méthodes originales qui seront publiées dans un autre recueil.

Cette étude aboutit aux conclusions suivantes :

1° La teneur en lipides de huit échantillons est comprise entre 2,03 et 7,72 % du poids sec, avec une moyenne de 4,95, supérieure aux nombres habituellement admis. Bien que Newman et Anderson aient trouvé un taux de 6 %, on adopte souvent les conclusions de Birolaud, Chevillard et Jacquot, 0,86 à 6 %, avec les moyennes de 1,94 pour les levures récupérées et 3,43 pour les levures cultivées. Les *Torula* sont plus riches que les *Saccharomyces* : moyennes 6,42 et 4,08. Pour les unes comme pour les autres, les taux les plus élevés appartiennent aux cultures sur lacto-sérum, 7,72 et 6,47.

2° Les levures séchées sont acides, de pH 5,3 à 6, alors que la levure fraîche est au pH 4,3. Leur acidité titrable, 0,20 à 1,45 ml *n*/10 par gramme, n'est pas parallèle à l'abaissement du pH. Elle est inférieure à celle de la levure fraîche, manifestement par perte d'acides volatils au cours de la dessiccation. Les acides gras forment le dixième environ de cette acidité titrable, alors qu'on ne trouve que des traces indosables d'acides gras libres dans la levure fraîche. Il est à remarquer que les acides gras libres ainsi dosés dans la levure desséchée, ne représentent qu'une faible fraction de ce qui devrait apparaître par la dégradation des phosphatides observée d'autre part.

3° Les lipides des levures sont riches en azote et phosphore, respectivement 1,6 à 1,9 et 1,8 à 2,6 % du poids des lipides, soit 0,4 à 1,2 mg d'azote et 0,4 à 1,4 mg de phosphore par gramme de levure sèche. La teneur des lipides en azote et phosphore est assez constante, alors que le taux de ces lipides dans la levure varie très largement. Le phosphore lipidique ne constitue qu'une petite partie du phosphore organique non nucléique, que Cahn et Houget estiment à 2 à 6 mg par gramme sec, avec une moyenne de 3,1.

D'après nos taux de phosphore, les lipides de la levure seraient constitués pour plus de la moitié de leur poids par des phosphatides. Les dosages de choline sur l'extrait lipidique montrent que 40 à 50 % de ces phosphatides sont des phosphatidylcholines. Opérant sur la levure fraîche, Newman et Anderson, puis Salisbury et Anderson, donnent le taux de 80 %, Rewald celui de 70 %, cependant que Diemair et Pœtsch trouvent 75 % de lécithines dans les phosphatides de *Torula* fraîche. Nous formulons l'hypothèse que les céphalines résistent mieux que les lécithines à la dégradation en cours de dessiccation.

4° Les levures sont riches en choline totale, et certaines très riches. Exprimés en ion-choline, les taux sont compris entre 2,8 et 7,8 mg/g, avec une moyenne de 4,55 (sur 12 échantillons) sans que les différences paraissent dues à l'espèce ou au milieu de culture. Pour une même origine, la constance est remarquable : 2,86 à 3,48 pour diverses fabrications industrielles. Les nombres trouvés sont pour la plupart supérieurs aux quelques données qui se rencontrent dans la littérature : 2,3 mg (Fletcher, Best et Solandt), 3,0 mg (Bednarczyk), 1,9 mg (Cielens).

5° La choline hydrosoluble est souvent très élevée, alors qu'on n'en trouve que des traces dans la levure fraîche. La choline libre est comprise entre 0,12 et 0,96 mg/g (en ion-choline = 104), la choline hydrosoluble combinée (glycéryl-phosphoryl-choline) va de 0,05 à 4,71, sans aucun parallélisme avec la choline libre, la choline hydrosoluble totale est comprise entre 0,48 et 5,53.

La choline hydrosoluble totale représente 15 à 89 % de la choline totale, et donne la mesure de la dégradation des phosphatidylcholines au cours de la plasmolyse et de la dessiccation des levures. Les variations sont manifestement le témoignage de différences dans l'activité des lécithases, dont on sait qu'elles sont faibles dans les levures, mais surtout celui de grandes différences dans le mode de fabrication : la dégradation semble aller de pair avec l'extrême minutie et la lenteur des opérations.

A noter la proportion généralement faible de la choline libre dans la choline hydrosoluble totale : dans 8 échantillons sur 12 elle est inférieure à 50 %, et dans plusieurs il n'y en a que des traces, ce qui montre que l'activité phosphodiestérasique est faible dans les conditions de ces préparations.

6° L'acide choline-phosphorique n'a pas été trouvé dans la levure fraîche, ni dans son autolysat. Sa présence dans les levures sèches est douteuse. En tout état de cause, son taux ne peut pas être élevé.

7° Il est possible que les techniques les plus perfectionnées de lyophilisation permettent de respecter l'intégrité des phosphatides des extraits biologiques. Nos observations sur les levures séchées industriellement confirment la rapide dégradation des phosphatidylcholines, qui sont parmi les constituants les plus fragiles et les plus vulnérables des tissus.

(1) W. Bednarczyk, *Roczniki Panstwowego Zakladu Hig.*, 1, 1950, p. 225; *Chem. Abstr.*, 46, 1952, p. 5737.

(2) P. Birolaud, L. Chevillard et R. Jacquot, *Chim. et Ind.*, 77, 1957, p. 158.

(3) T. Cahn et J. Houget, *in* Birolaud, Chevillard et Jacquot, *Alcool et Dérivés*, juillet-août 1955.

(4) E. Cielens, *Latvijas P. S. R. Zinatnu Akad. Vestis*, 1, 1950, p. 35; *Chem. Abstr.*, 48, 1954, p. 792.

(5) W. Diemair et W. Pœtsch, *Biochem. Z.*, 319, 1949, p. 571.

(6) J. P. Fletchner, C. H. Best et O. K. Solandt, *Biochem. J.*, 29, 1935, p. 2279.

(7) M. S. Newman et A. J. Anderson, *J. biol. Chem.*, 102, 1933, p. 219-229.

(8) B. Rewald, *Oil and Soap.*, 20, 1943, p. 151; *Chem. Abstr.*, 37, 1943, p. 5998.

(9) L. F. Salisbury et R. J. Anderson, *J. biol. Chem.*, 112, 1936, p. 541.

(*Faculté des Sciences de Montpellier.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification du kaempférol dans les feuilles de quelques Prunus.* Note de M. **Lucien Cronenberger**, présentée par M. René Fabre.

Le kaempférol (trihydroxy-5.7.4′ flavonol) a été isolé à partir des feuilles de merisier (*Prunus avium*) et identifié dans les feuilles d'abricotier (*P. armeniaca*), de grillotier (*P. cerasus*), du prunier domestique (*P. domestica*), du prunier arabe (*P. mahaleb*), du pêcher (*P. persica*) et du prunellier (*P. spinosa*).

Dans une précédente publication, la quercétine (tétrahydroxy-5.7.3′.4′ flavonol) a été identifiée dans les feuilles vertes de merisier (*P. avium*), tandis que l'existence d'un deuxième flavonol sous forme hétérosidique était signalée ([1]).

Nous avons isolé ce deuxième flavonol de la manière suivante :

Les feuilles vertes de merisier sont traitées par l'acide chlorhydrique normal pendant 40 mn au bain-marie bouillant. La solution qui a une teinte rougeâtre due à l'oxydation des leucodérivés en anthocyanes est filtrée à chaud. Après refroidissement, la solution aqueuse est épuisée par l'éther ordinaire. Les phases éthérées sont réunies puis concentrées à sec sous pression réduite à 20°. Le résidu est déposé sous forme d'un trait sur plusieurs feuilles de papier à chromatographie Whatman n° 1. Les chromatogrammes sont développés en chromatographie descendante à l'aide du mélange acide acétique-eau (60-40) pendant 24 h. Après séchage à l'air, l'observation en lumière ultraviolette permet de localiser deux bandes fortement fluorescentes en jaune : la première bande de R_f 0,30 correspond à la quercétine et une deuxième bande de R_f 0,44. Cette deuxième bande est éluée par l'alcool à 80°, puis l'on concentre à sec sous vide à 30°. Le résidu est recristallisé dans l'eau acétique. Le spectre ultraviolet de ce dérivé flavonique est identique à celui du kaempférol : en milieu alcoolique neutre (maximums à 267 et 367 mμ, minimums à 238 et 282 mμ), en milieu alcalin (maximums à 285, 320 et 425 mμ, minimums à 257, 305 et 370 mμ). Le comportement chromatographique de ce flavonol correspond exactement à celui d'un échantillon de kaempférol dans différents systèmes de solvants. R_f 0,29 dans l'acide acétique-eau (30-70), 0,44 dans l'acide acétique-eau (60-40), 0,57 dans l'acide acétique-acide chlorhydrique-eau (30-3-10), 0,71 dans le mélange phénol-eau (80-20) et 0,87 dans le mélange butanol-acide acétique-eau (40-10-50).

Après trois recristallisations du flavonol dans l'acide acétique à 15 %, nous avons obtenu un produit cristallisé, dont la température de fusion est de 280° (bloc Maquenne).

Analyse élémentaire : calculé %, $C_{15}H_{10}O_6$; C 62,93; H 3,49; trouvé %, C 62,47; H 3,28. Température de fusion du dérivé acétylé : 179°.

A partir d'hydrolysats de feuilles de *P. armeniaca*, *P. cerasus*, *P. mahaleb*, *P. persica*, *P. spinosa* et *P. domestica* obtenus dans les conditions précédemment décrites pour *P. avium*, nous avons identifié par chromatographie sur papier et spectre ultraviolet en milieu neutre et alcalin, un flavonol identique au kaempférol extrait du merisier.

Le kaempférol présent dans les feuilles de ces quelques Prunus est dosé par spectrophotométrie après une séparation chromatographique sur papier. Pour cela, 2 g de poids frais de feuilles sont traités par 80 ml d'acide chlorhydrique à 5 % au bain-marie bouillant pendant 40 mn. La liqueur chlorhydrique est filtrée à chaud sur laine de verre, puis les feuilles sont à nouveau traitées par 50 ml d'acide chlorhydrique à 5 % pendant 15 mn au bain-marie bouillant. Les liqueurs chlorhydriques sont réunies et extraites trois fois par l'éther ordinaire. Les phases éthérées sont réunies, puis lavées à l'eau distillée et concentrées à sec sous vide. Le résidu est repris par 1 ml d'alcool absolu, et l'on dépose 0,2 ml de cette solution sous la forme d'un trait de 10 cm environ sur une feuille de papier à chromatographie Whatman n° 1. Le chromatogramme est développé dans le mélange acide acétique-eau (60-40) en chromatographie descendante pendant 24 h. La bande fluorescente jaune de R_f 0,44 correspondant au kaempférol est découpée puis éluée par l'alcool à 80° pendant 15 mn à 50° C. L'éluat alcoolique est filtré sur laine de verre et enfin ajusté à 25 ml. L'absorption de cette solution est mesurée au spectrophotomètre Beckmann à 367 mμ. Le dosage s'effectue comparativement à une quantité connue de kaempférol.

Dans les feuilles ramassées fin juillet, nous avons obtenu les résultats suivants : *P. spinosa*, 1,98 °/₀₀, poids sec; *P. avium*, 1,26 °/₀₀; *P. persica*, 1,20 °/₀₀; *P. cerasus*, 1,03 °/₀₀; *P. mahaleb*, 0,74 °/₀₀; *P. domestica*, 0,19 °/₀₀ et *P. armeniaca* 0,13 °/₀₀. Il est intéressant de noter que dans les toutes jeunes feuilles, de même que dans les feuilles ramassées dans le courant des mois de septembre et d'octobre la teneur en kaempférol est généralement bien plus faible.

(1) S. LANGLOIS-PLATEL et C. MENTZER, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1137.

(*Laboratoire chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon*).

PHARMACOLOGIE. — *L'exploration du labyrinthe élevé utilisée comme test neuropharmacologique.* Note de M. **Mladen Blozovski**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La phase initiale exploratrice et intégratrice de l'apprentissage permet de classer des substances actives en deux catégories : 1° freinant l'exploration, mais non la motricité, 2° arrêtant la motricité et l'exploration. A partir des troisième et quatrième expositions il est possible de mesurer les effets d'une substance sur l'acquit mémoriel.

A notre connaissance on n'a pas encore recherché l'action des agents pharmacologiques sur le comportement d'animaux pendant le tout début de l'apprentissage. Les travaux, peu nombreux d'ailleurs, concernaient toujours les animaux prélablement entraînés. D'autre part, Beach (1957) avait étudié le temps global de l'exploration du rat morphinisé (5 mg/kg) à l'aide de la « boîte d'exploration » de Berlyne (1955).

Nous nous sommes proposé d'étudier les actions de certaines substances neurotropes sur le commencement de l'apprentissage, caractérisé, lui, par un comportement complexe d'exploration, amorçant la phase intégrative de l'entraînement.

Méthode. — Le labyrinthe et les paramètres utilisés sont décrits en détail dans un autre travail ([3]). Les essais sont réalisés, le matin, sur des souris (lot TR, 18-24 g) recevant de la nourriture et de l'eau *ad libitum*; ni la faim, ni la soif ne constituent donc des facteurs de motivation. La température de la pièce était 18-23° C.

Les essais comportent les étapes suivantes :

A. 30 mn après l'injection sous-cutanée du produit, les souris sont placées en groupe de 10-12 animaux sur la partie initiale du labyrinthe. Cette exposition dure 30 mn. Cinq minutes plus tard, on réexpose les animaux une seconde fois (50 mn). On note le nombre des animaux arrivés devant la cage-but et ceux d'entre eux qui y descendent.

B. L'évolution de l'apprentissage, réalisée au cours de ces deux expositions, peut être analysée à l'aide d'une troisième exposition, cette fois individuelle, qui a lieu le lendemain et dans laquelle on mesure différents paramètres.

Une variante du test, appliquée ici seulement à la morphine, a consisté à administrer le produit étudié après les premières explorations collectives, et 30 mn avant l'exposition individuelle, réalisée le même jour que les précédentes.

Résultats. — A la fin de la première exposition collective, 84 % des témoins ($n = 101$) trouvent leur chemin vers la cage-but, et 75 % y entrent. Lors de la deuxième exposition, tous les animaux entrent dans la cage.

TABLEAU I.

Apprentissage initial du labyrinthe, action de la morphine.

	N.	Erreurs directes.	Erreurs en retour.	Parcours.	Délai final.	Délai initial.	Arrêts.
		a. Témoins (0,9% NaCl sous-cutanée).					
A............	10	4,1	16,2	657,3	>30	32,9	465,7
		(2-7)	(9-40)	(318-1 116)		(0-44)	(0-1 800)
B............	60	3,9	1,93	112,2	22,6	10,6	31,78
		(1-7)	(0-14)	(38-317)	(2-60)	(1-180)	(0-399)
C............	10	2,1	1,5	71,5	15,9	4,4	57,5
		(0-6)	(0-8)	(10-224)	(2-45)	(0-26)	(0-416)
D............	12	1,06	0,58	21,8	6,6	5,2	6,2
		(0-4)	(0-3)	(7-55)	(1-18)	(0-17)	(0-30)
		b. Morphine (25 mg/kg sous-cutanée).					
BM...........	11	5,0	11,8+	356,0+	52,7+	10,6	42,5
		(3-8)	(1-21)	(126-610)	(42-60)	(0-70)	(0-271)
CM...........	10	3,0	25,1+	265,2+	>60+	4,0	1,2
		(1-5)	(1-68)	(65-660)		(0-35)	(0-2)
DM...........	10	2,3	6,3+	98,2+	>30+	0	6,2
		(1-4)	(0-30)	(39-320)			(0-38)

A, souris non entraînées; injection de NaCl 0,9%, 30 mn avant l'unique exposition individuelle; B et BM, résultats de la troisième exposition individuelle qui a eu lieu 24 h après les deux expositions collectives. Injection sous-cutanée 30 mn avant la première exposition.

Les variantes avec l'injection 30 mn avant l'exposition individuelle : C et CM, souris ayant préalablement subi deux expositions collectives; D et DM, idem avec trois expositions collectives; +, la différence est significative pour P = 0,0027.

Première ligne : les moyennes; entre parenthèses : les valeurs extrêmes; erreur directe : première entrée dans un cul-de-sac lorsque l'animal va dans la direction du but; erreur en retour : toutes les autres; parcours : temps en secondes d'arrêts en route; délai initial : temps en secondes entre la mise en place de la souris et son départ; délai final : temps en secondes que met la souris arrivée au but pour descendre dans la cage.

TABLEAU II.

Activités pharmacologiques sur le début de l'apprentissage.

Les doses liminaires (mg/kg) élevant de façon significative (P = 0,0027) les résultats de la troisième exposition individuelle qui a eu lieu 24 h après les deux expositions collectives. Injection sous-cutanée 30 mn avant la première exposition, sauf pour la réserpine (24 h).

Produits.	Erreurs directes.	Erreurs en retour.	Parcours.	Arrêts.	Délai initial.	Délai final.
Morphine............	12,5	1,0	1,0	5,0	> 50	12,5
Chlorpromazine.......	> 3,0	1,0	3,0	0,5	> 3,0	3,0
Éthanol (%)..........	10	10	10	10	20	20
Caféine..............	200	50	5,0	5,0	200	>200
LSD..................	2,5	1,0	1,0	> 2,5	> 2,5	> 2,5
Réserpine............	0,75	0,75	0,75	0,37	0,37	0,75

Les deux expositions collectives permettent de classer les produits étudiés en deux groupes : ceux qui freinent à la fois la motricité et l'exploration : chlorpromazine (3 mg/kg); sérotonine (12,5 mg/kg); dibénamine (100 mg/kg), tous 30 mn après l'injection et la réserpine 0,75 mg/kg 24 h après l'injection. L'autre groupe de produits empêche les animaux de trouver le chamin vers la cage-but, quoique la motricité reste suffisante et les animaux se promènent sur la première partie du labyrinthe. : morphine (5 mg/kg); 1-amphétamine (6 mg/kg); atropine (25 mg/kg) et scopolamine (50 mg/kg), tous 30 mn après l'injection. L'éthanol (20 %, 0,5 ml par 20 g) rend la marche titubante, les animaux mordent les épingles qui les protègent de la chute, et sautent parfois du labyrinthe. La caféine à dose subtoxique (200 mg/kg) provoque une alternance de poussées d'activité motrice et des périodes d'immobilité. Le LSD (2,5 mg/kg) rend l'exploration très vive. La novocaïne (200 mg/kg) et l'iproniazide (100 mg/kg)ne changent pas le comportement des animaux. La dibénamine, à des doses qui n'influencent pas la motricité (25 et 12 mg/kg), et administrée 20 mn avant ou simultanément ou 20 mn après des doses identiques de sérotonine, est sans aucun effet inhibiteur sur l'action de la sérotonine.

Le tableau II expose les résultats de la troisième exposition, réalisée 24 h après les deux précédentes. Les différents paramètres ne sont pas modifiés de la même manière par les diverses drogues.

Le tableau I *b* présente les effets d'une forte dose de morphine (25 mg/kg). Les erreurs en retour, le temps de parcours et le délai final ont augmenté de manière significative. Le morphine (25 mg/kg) administrée tous les deux jours pendant trois semaines, 30 mn avant chaque test, empêche chaque fois les animaux de trouver la cage-but; il ne se manifeste pas d'accoutumance. L'injection d'eau distillée donnera ensuite les valeurs normales.

Les effets de la morphine sur le comportement de la souris entraînée pendant plusieurs jours sont exposés dans un autre travail (³).

(¹) H. D. BEACH, *Can. J. Psychol.*, 11, 1957, p. 237.
(²) D. E. BERLYNE, *J. Comp. Physiol. Psychol.*, 48, 1955, p. 238.
(³) M. BLOZOVSKI et J. JACOB, 1959 (sous presse).

MICROBIOLOGIE. — *Titrage biologique des préparations à base de* Bacillus thuringiensis *Berliner vis-à-vis de* Anagasta (Ephestia) kuhniella *Zell.* Note de MM. **Albertus Burgerjon** et **Christos Yamvrias**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le titrage biologique établi sur *Pieris brassicæ* s'applique à un type d'insectes sensible à *Bacillus thuringiensis* et pour lequel la valeur de l'unité biologique définie ailleurs (1) est basée sur l'efficacité toxique immédiate des préparations bactériennes contenant un mélange de spores et de cristaux.

Nous avons cherché à définir un titre biologique applicable à un Lépidoptère, comme *A. kühniella,* dont les caractères de pH intestinal très différents de ceux de *P. brassicæ* pouvaient laisser supposer un mode d'action différent de *B. thuringiensis* (2), (3). Une Note récente de Heimpel et Angus (4) confirme ce point de vue qui ressort des travaux que nous poursuivons sur *A. kühniella.*

Dans cette intention, nous avons d'abord mis au point sur *A. kühniella* plusieurs techniques de contrôle d'efficacité des préparations actuellement utilisées (5), (6) parmi les quelles la suivante a été retenue :

50 chenilles néonates sont placées dans des récipients contenant 1 g de mélange en proportions variables de farine de blé et de préparation bactérienne. Les récipients sont placés à la température constante 25° C pendant 48 h après lesquelles est effectué le dénombrement des chenilles mortes et survivantes.

Les proportions du mélange sont choisies de telle sorte que la mortalité ne soit pas totale dans la concentration la plus forte et qu'on puisse obtenir une courbe sur laquelle pourra être déterminée la DL 50 comme dans le cas du titrage sur *P. brassicæ.*

Une comparaison plus nette avec ce dernier titrage est obtenue après utilisation du dispositif expérimental *ad hoc* (7) en effectuant un contrôle de mortalité tous les deux jours jusqu'au passage des survivants au deuxième stade. On constate alors une mortalité plus ou moins rapide et plus ou moins élevée selon la concentration des mélanges utilisés ainsi qu'un retard d'évolution des chenilles survivantes en rapport avec une diminution d'alimentation. On ne constate pas d'effet léthal tardif des chenilles survivantes nourries avec un aliment sain après l'expérience. C'est pourquoi la méthode plus rationnelle et plus rapide mentionnée en premier a été retenue pour le titrage biologique sur *Anagasta.* Les résultats obtenus expriment également un effet léthal immédiat. Ils feront l'objet d'une prochaine publication.

Cependant, il était intéressant de comparer l'action des préparations de *B. thuringiensis* à l'égard de *A. kühniella* et de *P. brassicæ.*

En particulier, une préparation bactérienne soumise pendant 18 h à l'action des rayons ultraviolets émis par une lampe germicide assurant la destruction d'environ 95 % des spores conserve son efficacité originale à l'égard de *P. brassicæ*, mais la perd vis-à-vis de *A. kühniella*; c'est ce qu'indique le tableau suivant dans lequel sont portés les pourcentages de mortalité des chenilles de *P. brassicæ* et d'*A. kühniella* obtenus avec la même préparation bactérienne normale et la même préparation irradiée pour des concentrations croissantes respectivement de :

4 ‰ avec *A. kühniella* pour une concentration *très faible*;

6 ‰ avec *A. kühniella* et 4 mg/10 ml d'eau avec *P. brassicæ* pour une concentration *faible*;

9 ‰ avec *A. kühniella* et 9 mg/10 ml d'eau avec *P. brassicæ* pour une concentration *moyenne*;

13,5 ‰ avec *A. kühniella* et 20 mg/10 ml d'eau avec *P. brassicæ* pour une concentration *forte*.

Les mortalités sont les suivantes :

	Pieris brassicæ.		*Anagasta (Ephestia) kühniella.*	
	Préparation ordinaire	Préparation irradiée	Préparation ordinaire	Préparation irradiée
Concentration.	%.	%.	%.	%.
Très faible.........	–	–	26	16
Faible.............	64	68	48	4
Moyenne..........	88	92	66	12
Forte.............	100	100	86	16
Témoin...........	8 %		4 %	

Par la méthode du titrage biologique nous trouvons des résultats analogues à ceux de Heimpel et Angus ([4]).

Il est clair que pour les préparations à base de *B. thuringiensis* constituées actuellement par un mélange de spores et de cristaux destinés à détruire les chenilles du type *A. künhiella* il faut recourir à un autre titrage que celui effectué sur les chenilles de *P. brassicæ*.

(1) A. Bonnefoi, A. Burgerjon et P. Grison, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1418.
(2) C. L. Hannay et P. Fitz-James, *Canad. J. Microbiology*, 1, 1955, p. 694-720.
(3) A. M. Heimpel et T. A. Angus, *Proceedings of the 10th International Congress of Entomology*, Montreal, 4, 1958, p. 1956.
(4) A. M. Heimpel et T. A. Angus, *J. Insect. Pathology*, 1, 1959, p. 152-170.
(5) Lemoigne et al. *Entomophaga*, 1, 1956, p. 19-34.
(6) A. Bonnefoi et Mme S. Béguin, *Entomophaga*, 4, 1959, p. 193-200.
(7) A. Bugerjon. *Annales des Épiphyties*, 4, 1956, p. 677-685.

(*I. N. R. A., Laboratoire de Lutte biologique, La Minière, Seine-et-Oise.*)

HÉMATOLOGIE. — *Sédimentation accélérée des érythrocytes du nouveau-né par action des anti corps maternels anti-A ou anti-B* in vivo. Note de M. **Samuel Lewi**, présentée par M. Léon Binet.

Les érythrocytes du nouveau-né qui ont subi au cours de la vie intra-utérine l'action des anticorps maternels anti-A ou anti-B présentent une vitesse de sédimentation accélérée qu'on met en évidence en milieu macromoléculaire convenablement choisi. L'accélération est parallèle au degré des altérations globulaires.

Des globules rouges de groupe A, B ou AB, en suspension dans du sérum humain capable de les agglutiner, sédimentent beaucoup plus rapidement que lorsqu'ils se trouvent en milieu sérique dépourvu d'anticorps spécifiques ([1]), ([2]). L'accélération de la sédimentation est due à la formation de gros amas cellulaires et n'est pas sans analogie avec ce qu'on observe dans les états pathologiques au cours desquels l'accroissement des globulines et du fibrinogène plasmatiques conduit à l'apparition de très volumineux « rouleaux ».

Nous avons montré dans un travail antérieur ([3]) que la vitesse de sédimentation des érythrocytes agglutinés dépend, notamment, de l'intensité de l'agglutination, de la densité de la suspension globulaire et de la composition du milieu dans lequel les hématies sont placées. Il nous a paru intéressant d'étudier la sédimentation des globules rouges du nouveau-né pour rechercher si ces variations peuvent fournir un moyen d'apprécier l'intensité des altérations subies par les érythrocytes sous l'influence de l'anticorps maternel incompatible anti-A ou anti-B qui a pénétré dans l'organisme du fœtus.

Technique. — Les globules rouges du sang recueilli au cordon ombilical, complètement tassés après avoir été débarrassés de leur plasma par plusieurs lavages en solution isotonique, puis suspendus dans un volume triple de solution de polyvinyl-pyrrolidone, sont mis à sédimenter dans un tube de Westergren. La composition du milieu macromoléculaire est telle que des globules rouges compatibles, provenant du cordon d'enfants normaux et préparés comme il vient d'être dit, sédimentent à la vitesse de 5 mm en 10 mn. La concentration du produit qui donne un tel résultat dépend du lot utilisé (1 à 2,4 %).

Résultats. — La sédimentation des érythrocytes fœtaux compatibles est sensiblement constante. Par contre, des variations considérables s'observent d'un sang à l'autre lorsqu'il s'agit de globules rouges de groupe incompatible. Certains d'entre eux sédimentent comme les érythrocytes compatibles témoins; d'autres sédimentent très rapidement (la hauteur du surnageant clarifié peut atteindre plus de 100 mm en 10 mn); entre ces deux extrêmes s'étend toute la gamme des valeurs intermédiaires. Ces particularités sont en rapport avec l'action des anticorps maternels sur les érythrocytes fœtaux incompatibles.

Une forte accélération de la sédimentation a été constamment associée à une anémie hémolytique patente du nouveau-né. Le processus hémolytique était inconstant et beaucoup moins accentué dans les cas où la sédimentation était modérément accélérée. Il ne s'est pas manifesté lorsque la sédimentation était normale ou légèrement accélérée.

Le tassement des érythrocytes incompatibles du nouveau-né a été trouvé fortement accéléré exclusivement dans les cas où la mère appartenait au groupe O, l'enfant étant soit du groupe B, soit du sous-groupe génétiquement A_1. Nous n'avons pas observé d'accélération importante de la sédimentation des érythrocytes incompatibles lorsque la mère appartenait au groupe A ou B. Cette constatation est à rapprocher du fait que la maladie hémolytique par incompatibilité ABO est en pratique l'apanage d'enfants de groupe A_1 ou B issus de mère O.

L'anticorps maternel incompatible responsable de ces anomalies est toujours d'un titre élevé et présente un ou plusieurs attributs de l'anticorps dit « immun », sans toutefois qu'il y ait un parallélisme rigoureux entre le taux de l'anticorps maternel naturel ou immun et l'accélération de la sédimentation, ce qui s'explique probablement par les différences individuelles dans la traversée transplacentaire des anticorps.

La sédimentation rapide des hématies fœtales est due à la fixation des anticorps que les éléments cellulaires restituent par élution. Cependant il est souvent possible d'éluer l'anticorps incompatible à partir d'érythrocytes dont la sédimentation est normale ou peu troublée; nous n'avons jamais rencontré d'hémolyse pathologique en pareille circonstance. La fixation des anticorps maternels anti-A ou anti-B sur les érythrocytes fœtaux incompatibles n'est donc pas toujours nuisible en elle-même, mais lorsqu'elle l'est, elle s'accompagne constamment d'une accélération de la sédimentation. Le degré de cette accélération mesure assez fidèlement la fragilisation des globules rouges.

L'hémolyse pathologique du nouveau-né peut être liée, soit à une incompatibilité Rh, soit à une incompatibilité ABO, soit à une cause non immunologique. Lorsque l'hémolyse s'accompagne d'une vitesse de sédimentation accélérée, dans les conditions décrites, on peut affirmer qu'il s'agit d'une hémolyse d'origine immunologique par incompatibilité dans le système ABO. Il est important de souligner que des anomalies importantes de la vitesse de sédimentation ne s'observent pas en cas d'hémolyse par incompatibilité Rh où pourtant existe une fixation d'un anticorps beaucoup plus nocif. La nature des altérations cellulaires est donc très différente selon qu'il s'agit d'hémolyse par incompatibilité dans le système Rh ou dans le système ABO.

(1) F. et M. SANDER, *Z. Immunitätsf.*, 95, 1939, p. 268.
(2) D. STATS, *Blood*, 5, 1950, p. 950.
(3) S. LEWI, *Rev. d'Hématol.*, 9, 1954, p. 210.

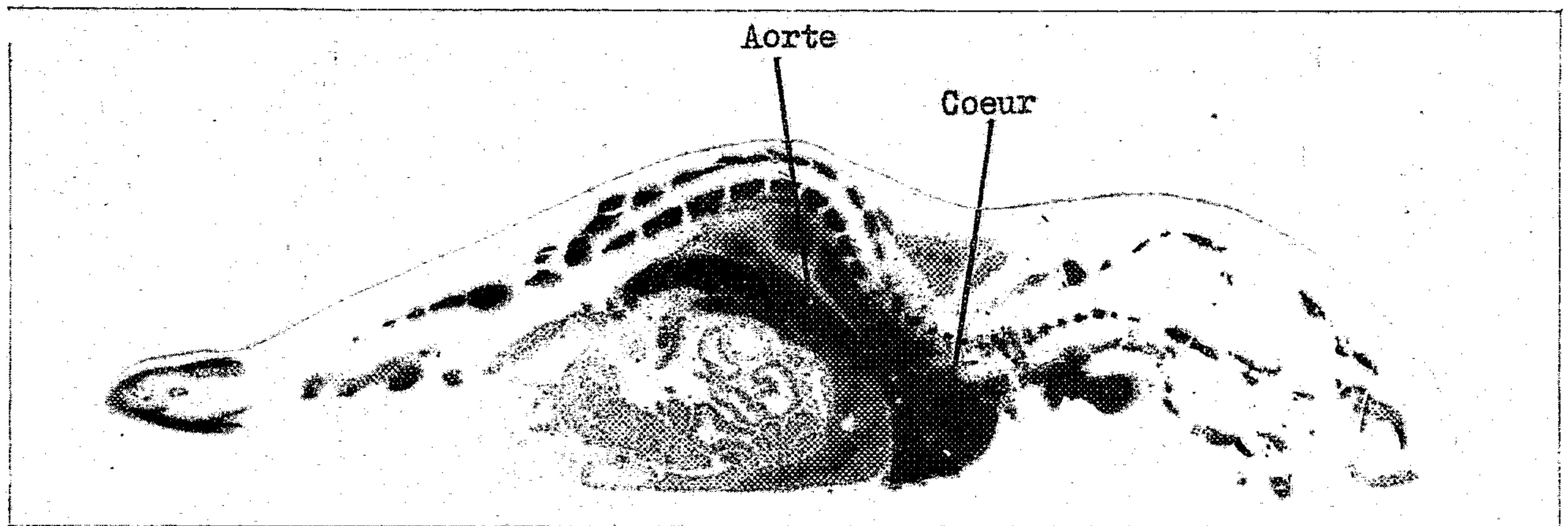


Fig. 1. — Métabolisme de 1 h : Concentration élevée du ^{59}Fe dans le sang et les os. Activité faible de la muqueuse intestinale.

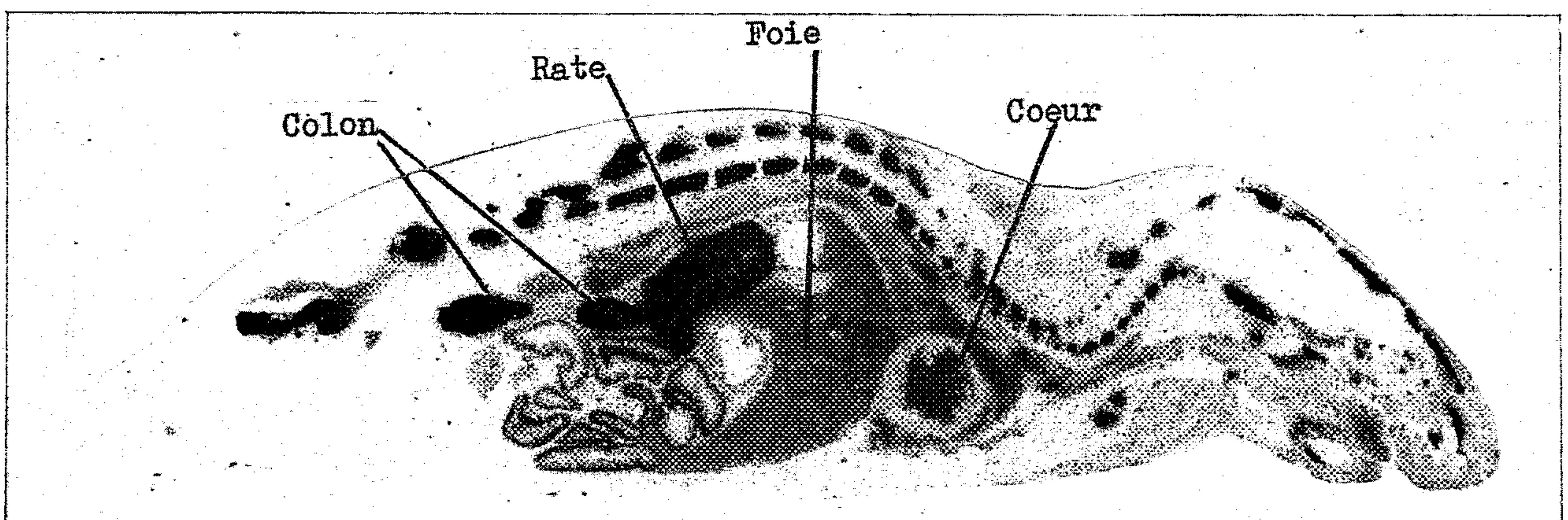


Fig. 2. — Métabolisme de 4 h 30 : Activité faible du sang. Concentration élevée du ^{59}Fe dans les os, la rate et le colon (fèces). Activité notable de la muqueuse grêle.

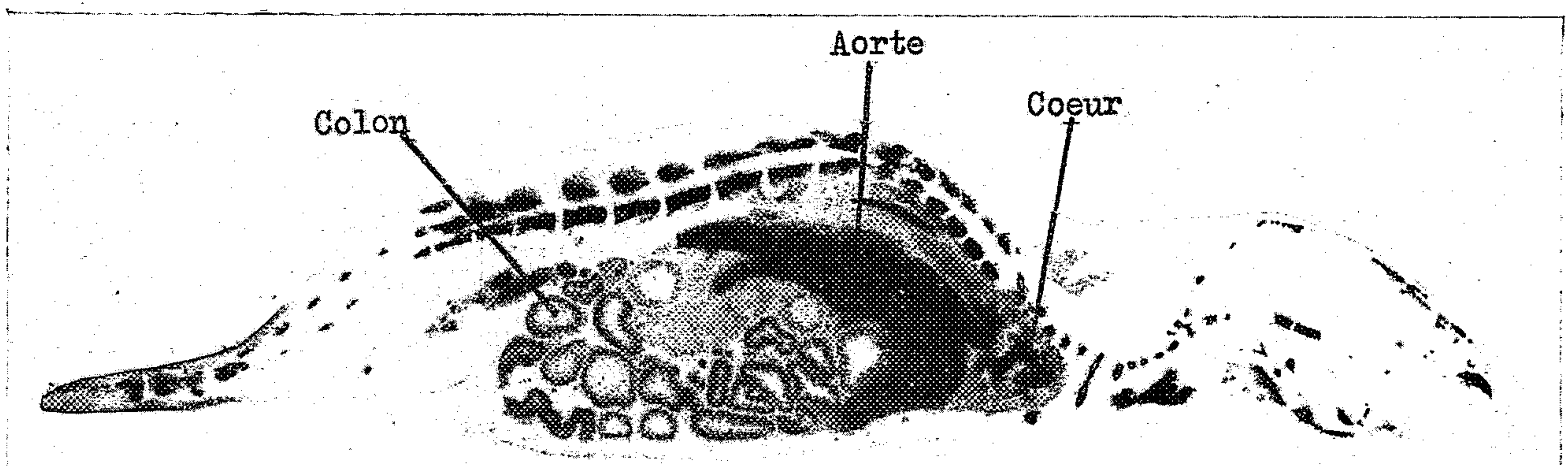


Fig. 3. — Métabolisme de 15 h : Concentration élevée du ^{59}Fe dans le sang, les os, notable dans la muqueuse intestinale. Au niveau de la lumière colique visible sur cette auto radiographie, il n'y a pas de radioactivité dans les fèces.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Étude de la distribution du fer radioactif chez la Souris par autoradiographie anatomique à* — 195° C. Note de MM. **Maurice Tubiana**, **Pierre Pellerin** et Mme **Marie-Renée Siroux**, présentée par M. Léon Binet.

De nombreux travaux ont montré que le fer lié aux β-globulines est utilisé pour la synthèse de l'hémoglobine et qu'après injection intraveineuse, le fer radioactif quitte le plasma pour se fixer préférentiellement dans la moelle osseuse, la rate, le foie. Il réapparait secondairement lié à l'hémoglobine des globules rouges nouvellement formés.

Cependant, la somme des radioactivités de ces différents tissus et du sang reste notablement inférieure à la radioactivité totale. C'est ainsi que chez le Rat [1], [2], 1 h après injection intraveineuse 40 % de la radioactivité injectée est localisée en dehors de ces tissus. Entre 5 et 15 h, cette proportion tombe à 20 % mais reste donc loin d'être négligeable.

Chez la Souris, nous avons observé [3] des faits comparables, c'est pourquoi il nous a paru utile d'étudier systématiquement la distribution du fer dans l'ensemble de l'organisme de l'animal, par la technique d'autoradiographie à la température de l'azote liquide [4].

Technique. — 1° Le fer radioactif 59, d'activité spécifique élevée (1 mC/mg) est incubé pendant 20 mn avec du plasma de souris, de façon à être lié aux β-globulines. 0,2 ml de cette solution, soit 0,75 μC sont injectées dans la veine de la queue de souris Swiss.

2° Les souris sont tuées par immersion dans l'azote liquide, 1 h, 4 h 30 et 15 h après injection. La technique de l'autoradiographie à —195° C [4] est ensuite appliquée aux blocs, suivant le processus habituel (fraisage, exposition, vérification de l'absence de fluorescence, etc.).

3° L'identification des zones de l'autoradiographie qui correspondent à des organes radioactifs se fait par confrontation avec la photographie en couleurs du plan de fraisage.

Résultats. — Les autoradiographies obtenues confirment les données classiques sur le métabolisme du fer : l'activité du sang circulant (cœur et vaisseaux) très élevée à la 1re heure, devient plus faible à 4 h 30, puis croît à nouveau à la 15e heure lorsque le fer réapparaît dans les globules rouges. La radioactivité des tissus érythropoïétiques : os, rate, est d'emblée élevée et le reste au cours de l'expérience. La radioactivité au niveau du foie, organe de stockage, s'élève plus lentement. Inversement, la radioactivité des poumons et des reins est très faible.

Les autoradiographies apportent par ailleurs des renseignements originaux :

1° La quantité de fer, fixe dans les muqueuses gastriques, intestinales

et coliques notable dès la 1re heure croît ensuite et détermine un noircissement important à 4 h 30 et peut-être moins marqué à 15 h.

2° Les matières fécales visibles dans les lumières intestinales et coliques ont une radioactivité inconstante ou faible à la 1re heure et qui est très nette ensuite, surtout à 4 h 30.

Discussion. — 1° Les animaux ne perdent pas de sang au moment du sacrifice, les viscères restent donc imprégnés de sang et il est, pour cette raison, impossible de superposer les résultats de cette étude à ceux obtenus par comptage des viscères, opération généralement effectuée sur des animaux tués par saignée et souvent perfusés. Il est donc normal, sur les autoradiographies, de trouver du fer lié au sang partout dans l'organisme. Cependant, la grande hétérogénéité de la distribution montre l'existence de zones de concentration élevée.

2° La fixation élevée au niveau du tube digestif était connue après admission orale (5) et attribuée à la résorption intestinale du fer. Nos expériences montrent que le fer, même s'il est injecté par voie intraveineuse, se fixe au niveau de la muqueuse intestinale et passe dans la lumière intestinale au niveau des fèces. Des expériences ont actuellement pour but de préciser ce point mais il semble déjà que le fer est susceptible de traverser la muqueuse intestinale dans les deux sens et il est vraisemblable qu'il existe un cycle intestinal du fer avec sécrétion et réabsorption.

(1) HUFF, BETHARD, GARCIA, ROBERTS, JACOBSON et LAWRENCE, *J. Lab. and Clin. Med.*, 36, 1950, p. 40.
(2) PAOLETTI, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1958.
(3) M. TUBIANA et E. FRINDEL, *Rev. Fr. études clin. et biol.*, 4, 1959, p. 924.
(4) P. PELLERIN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1555.
(5) MORI, BARKER, JURAS et WISSLER, *Laboratory investigation*, 6, 1957, p. 421.

*(Service des Isotopes, Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine;
Service de biologie du Commissariat à l'Énergie Atomique;
Service de Protection contre les radiations, Institut National d'Hygiène, Paris.)*

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 23 novembre 1959.)

Note présentée le même jour, de MM. *Gabriel G. Nahas* et *Jean-Claude Ligou*, L'action hypoglycémiante du 2-amino-2 hydroxyméthyl-1.3 propane-diol :

Pages 2246 et 2247, *au lieu de* mg/l chaque fois que ce terme est employé, *lire* mg/%.

(*Comptes rendus* du 30 novembre 1959.)

Note présentée le 23 novembre 1959, de MM. *Paul Hagenmuller*, *Maurice Rault* et *Bernard Tanguy*, Sur une nouvelle méthode de préparation d'un periodate par voie sèche :

Page 2325, 16e ligne, *au lieu de* ΔG^o — 5,8 kcal, *lire* ΔG^o = — 5,8 kcal.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE NOVEMBRE 1959.

(Suite et fin.)

Sveriges Statskalender for året 1959. Utgiven efter kungl. Maj : ts nadigste förordnande av dess Vetenskapsakademi. Uppsala och Stockholm, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1959; 1 vol. 21 cm.

Solution of boundary problems in two-dimensional potential motion of incompressible perfect fluid, by BOLESLAW SZCZENIOWSKI, in *Archivum Budowy Maszyn*, tome VI, 1959. Zeszyt 2; 1 fasc. 24 cm.

A Search for faint blue stars. XVII. *Proper motions for* 101 *faint blue stars*, by WILLEM J. LUYTEN. The Observatory University of Minnesota, Minneapolis, Minn., 1959; 1 fasc. 26,5 cm.

Ciba foundation Study group n° 3. *Cancer of the Cervix. Diagnosis of early forms in honour of Prof. C. Kaufmann*, by G. E. W. WOLSTENHOLME, MAEVE O'CONNOR. London, J. and A. Churchill Lts, 1959; 1 vol. 19 cm.

Contribution to the theory of the diaphantine equation $Ax^n - By^n = C$, by ADOLF AF EKENSTAM. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1959; 1 fasc. 23,5 cm.

Studies on the formation, flow and outflow of aqueous humor, by LENNART BERGGREN. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1959; 1 fasc. 23,5 cm.

A study of the Chemistry of some Marasmius *species*, av GERD BENDZ. Thèse. Extrait d'*Arkiv för kemi* utgivet av *Kungl. Svenska Vetenskapsakademien*, Band 15, nr 11. Stockholm, Almqvist and Wiksels, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Sur les ensembles nommables et le fondement de l'analyse mathématique. I, par MOTOKITI KONDÔ, in *Japanese Journal of Mathematics*, vol. XXVIII, 1958; 1 vol. 26 cm (présenté par M. Arnaud Denjoy).

Comité international des poids et mesures. *Procès-verbaux des séances*, 2e série, tome 26-A. 47e *Session.* 1958 (29 septembre-3 octobre) et *Comité consultatif de thermométrie* (5e session, juin 1958). Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 22 cm.

Comité des travaux historiques et scientifiques. *Congrès des Sociétés savantes de Paris et des Départements tenu à Aix et à Marseille en* 1958. Section des sciences. Discours prononcé par ROBERT COURRIER. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 fasc. 24 cm.

École nationale supérieure d'électrotechnique, d'électronique et d'hydraulique. *Laboratoires d'électrotechnique et d'électronique industrielle. Travaux et Publications.* Année 1959; 1 fasc. multicopié 26,5 cm.

Les extraits de la *Revue scientifique*, n° 3323, mai-juin 1953, fasc. 3 de la 91e année et n° 3326, avril-juin 1954, fasc. 2 de la 92e année : *Études de science musicale*, par Élie de Blavette. Paris, Les éditions de la Revue scientifique; 2 vol. 32 cm.

Académie des sciences de Biélorussie. Institut de biologie. *Introdoutsirovannye derev'jà i koustarniki v Bielorusskoï S. S. R.* (Introduction d'arbres et d'arbustes en Biélorussie. Fasc. I. Introduction de plantes arboricoles de la flore d'Extrême-Orient et des Pays de l'Asie orientale). Minsk, 1959; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Id. Institut des sciences géologiques. *Antropogenovye otlojenija Biélorussie.* (Sédiments anthropogènes quaternaires de la Biélorussie), par M. M. Tsapenko et N. A. Makhnatch. Minsk, 1959; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Nouvelles tables numériques pour les fonctions usuelles de l'analyse, par Léon Flavien. Deuxième édition revue et augmentée. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 fasc. 20 cm.

Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor. *Groenland*, 1948, 1949, 1950. *Astronomie. Nivellement géodésique sur l'Indlansis. Nouveau calcul*, par L. Tschaen. Paris, 1959; 1 fasc. 26,5 cm.

Id. *Catalogue général.* Paris, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Id. *Liaison gravimétrique France-Terre Adélie*, par Pierre Stahl. Paris, 1958; 1 fasc. 31,5 cm.

Id. *Terre Adélie* 1951-1953. *Gravimétrie. Compte rendu général*, par Pierre Stahl. Extrait du fasc. 24, E. P. F., 1954. Paris, 1959; 1 fasc. photocopié 26,5 cm.

Id. *Terre Adélie. Groenland*, 1947-1955. *Bibliographie.* Paris, Arthaud, 1956; 1 fasc. 27 cm.

Drugs and autonomic conditioning. The effects of Amphetamine and Chlorpromazine on the Simultaneous Conditioning of Pupillary and Electrodermal Response Elements, av Ingmar Dureman. Thèse, Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1949; 1 fasc. 24,5 cm.

Nederlandsche Centrale Organisatie voor Tœgepast-Natuurwetenschappelijk Onderzock. *Jaaverslag* 1958 betrefende de Centrale Organisatie T. N. O. S'-Gravenhage, Koningskode 12, 1958; 1 vol. 24 cm.

The native flora of Churchill, Manitoba with notes on the history, geology and climate of the area, by H. J. Scoggan. Ottawa, Minister of Northern Affairs and National Resources, 1959; 1 fasc. 21,5 cm.

Botanical Excursion... to Jasper and Banff National Parks, Alberta, by A. E. Porsild. Ottawa, Canada Department of Northern Affairs and National Resources, 1959; 1 fasc. 21,5 cm.

Botanical Excursion... to the boreal forest region in northern Quebec and Ontario, by W. K. W. Baldwin, E. Lepage, J. Terasmae, D. W. Mac Lean, I. J. Bassett. Ottawa, Minister of Northern Affairs and National Resources, 1959; 1 fasc. 21,5 cm.

Académie de la République populaire roumaine. *Dimitrie Pompeiu.* Œuvre mathématique. Bucarest, Éditions de l'Académie de la République populaire roumaine, 1959; 1 vol. 24 cm.

Biblioteca medicala. XV. *Cicatricea cerebrala. Morfopatologie, Simptomatologie, Profilaxie si tratament*, de N. Marcovici. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1959; 1 vol. 24 cm.

Id. XVI. *Reactivitatea vasculara in Bolile sisternului nervos central*, de I. Poilici. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1959; 1 vol. 24 cm.

Id. XVII. *Nefrogonion*, de R. M. PIEPTEA, N. MANOLESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1959; 1 vol. 24 cm.

Fauna republicii populare romîne. Insecta. Vol. IX, fasc. 4. Familia *Ichneumonidæ*. Subfamilia *Ichneumoninæ. Tribul Ichneumoniæ Stenopneusticæ*, de MIHAI I. CONSTANTINEANU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1959; 1 vol. 24 cm.

Atlas citoarhitectonic al Creierului de Cobai, de HORIA DUMITRESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1959; 1 vol. 24 × 30 cm (en langues roumaine, française, russe, anglaise).

Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc national de l'Upemba. Mission G. F. De Witte. Fasc. 56 : *Amphibians*, by KARL P. SCHMIDT, ROBERT F. INGER. Fasc. 58 : 1. *Scarabaeini, Gymnopleurini, Canthonini and Coprini* (Coléoptera hamellicornia), by MARIA C. FERREIRA; 2. *Achilidæ (Homoptera Fulgoroidea)*, par HENRI SYNAVE? Fasc. 96 : *Achildæ* (Homoptera Fulgoroidea), par HENRI SYNAVE. Bruxelles, 1959; 3 fas. 23 cm.

Id. Exploration du Parc national de la Garamba. Mission H. De Saeger. Fasc. 15 : 1. *Histeridæ* (Coleoptera Staphylinoidea), par JEAN THÉROND; 2. *Troginæ und Sisyphini* (Coleoptera Scarabaeoidea), von ERWIN HAAF; 3. *Prioninæ* (Coleoptera Cerambycidæ), by E. FORREST GILMOUR. Fasc. 15 : *Paederini* (Coleoptera Polyphaga). Fam. *Staphylinidæ*, par GASTON FAGEL. Fasc. 17 : 1. *Cryptophagidæ*, von NILS BRUCE; 2. *Sphaerocerinæ, Limosinæ, Ceropterinæ*, par PAUL VANSCHUYTBROECK. Bruxelles, 1959; 3 fasc. 23 cm.

Faune de France. 63 *Coléoptères scarabéides*, par RENAUD POULIAN. Deuxième édition revue et augmentée. Paris, Paul Lechevalier, 1959; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Louis Fage).

Voies naturelles et bases des mathématiques. Initiation nouvelle. Tome I. *Algèbre et analyse*, par ERVAND G. KOGBETLIANTZ. Préface de GEORGES BOULIGAND. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Georges Bouligand).

Constantes sélectionnées. Pouvoir rotatoire naturel. IV. *Alcaloïdes*, par JEAN-PAUL MATHIEU et MAURICE-MARIE JANOT. Préface de Sir R. ROBINSON. Paris, Londres, New York, Los Angeles, Francfort, Pergamon Press, 1959; 1 vol. 27,5 cm.

Sur les sommes égales des cubes distincts de nombres naturels, par WACLAW SIERPINSKI. Varsovie, 1959; 1 tirage à part, 24 cm.

Sur l'équivalence de deux hypothèses concernant les nombres premiers, par WACLAW SIERPINSKI. Varsovie, 1959; 1 tirage à part, 24 cm.

Sur un problème de H. Steinhaus concernant les ensembles de points sur le plan, par WACLAW SIERPINSKI; in *Fundamenta mathematicæ*. XLVI, 1958; 1 tirage à part 24 cm.

Polska Akademia Nauk. Monografie matematyczne, Tome 38. *Teoria Liczb*, par WACLAW SIERPINSKI, Warszawa, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, 1959; 1 vol. 24 cm.

Fractures of the distal end of the radius. A Clinical and Statistical study of end results, by ANDERS LIDSTRÖM. Thèse, in *Acta orthopaedica scandinavica. Supplementum* nº XLI. Copenhagen, Ejnar Mienksgaard, 1959; 1 fasc. 24 cm.

The plasma activity of prothrombin-proconvertin and the liver biopsy findings in cases with stone or inflammation in the biliary tract, by BO SJÖSTRÖM. Thèse. Uppsala, Appelbergs Boktryckeri AB, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Certain health hazards from fission products and fallout, by ROLF BJÖRNERSTEDT. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1959; 1 fasc. 24 cm.

The lower ängermanälven A study of fluvial morphology and processes, by LENNART ARNBORG. Thèse, in *Meddelanden från Uppsala Universitets geografiska institution*, série A, n° 147. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB; 1 fasc. 24 cm.

Kungl. Universitetets i Uppsala Redogörelse för det Akademiska aret 1957-1958 *avgiven av universitetets rektor*. Uppsala. Almqvist and Wiksells Boktrycheri AB, 1959; 1 vol. 23,5 cm.

Académie des sciences d'Azerbaïdjan. Institut geografii. *Geomorfologia Azerbaïdjanskoï S. S. R.* (Géomorphologie d'Azerbaïdjan). Bakou, Publications de l'Académie des sciences d'Azerbaïdjan, 1959; 1 vol. 26,5 cm.

FIN DU TOME DEUX CENT QUARANTE NEUVIÈME.

COMPTES RENDUS
DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 249.

JUILLET-DÉCEMBRE 1959.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES.

Logique mathématique.

Théorie des ensembles.

Théorie des nombres.

Algèbre.

Topologie.

Analyse mathématique.

Mécanique appliquée.

III. — ASTRONOMIE.

Astronomie.

IV. — GÉOGRAPHIE ET NAVIGATION.

Géographie.

Géophysique.

V. — (A). PHYSIQUE MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE THÉORIQUE.

Physique mathématique.

Chaleur.

Thermodynamique.

Acoustique.

Électricité.

Optique.

Physique des solides.

Physique corpusculaire.

VI. — CHIMIE PHYSIQUE, CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE, CHIMIE BIOLOGIQUE.

Chimie physique.

Chimie générale.

Chimie minérale.

Chimie biologique.

VII. — GÉOLOGIE, MINÉRALOGIE. PHYSIQUE DU GLOBE, PALÉONTOLOGIE.

Géologie.

Minéralogie.

Physique du globe.

Paléontologie.

VIII. — BOTANIQUE, BIOLOGIE VÉGÉTALE, GÉNÉTIQUE.

Botanique.

Taxinomie végétale.

Morphologie végétale.

Physiologie végétale.

Toxicologie.

Pharmacologie.

Microbiologie.

XI. — ÉCONOMIE RURALE ET ART VÉTÉRINAIRE.

Économie rurale.

XII. — PATHOLOGIE ET MÉDECINE.

Pathologie.

Médecine.

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Comités.

Commissions.

Congrès.

Ouvrages.

Solennités scientifiques.

III. — AUTEURS.

A

C

D

I

J

K

O

P

Q

R

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins 55.

158825-59

Imprimé en France.